



Mesures expérimentales et simulation Monte Carlo de la fonction de réponse d'un détecteur Si(Li) : application à l'analyse quantitative multi-élémentaire par XRF et PIXE

Mohammed Mesradi

► To cite this version:

Mohammed Mesradi. Mesures expérimentales et simulation Monte Carlo de la fonction de réponse d'un détecteur Si(Li) : application à l'analyse quantitative multi-élémentaire par XRF et PIXE. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Université de Strasbourg, 2009. Français. NNT : . tel-00486769

HAL Id: tel-00486769

<https://theses.hal.science/tel-00486769>

Submitted on 26 May 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Physique

Présentée par : Mohammed Reda MESRADI

**Mesures expérimentales et simulation Monte Carlo de la fonction
de réponse d'un détecteur Si(Li) : application à l'analyse
quantitative multi-élémentaire par XRF et PIXE**

Date de soutenance : 15 mai 2009

Membres du jury

Directeur de thèse	Abdel-Mjid NOURREDDINE, Université de Strasbourg
Rapporteur externe	Sabet HACHEM, Université de Nice - Sophia Antipolis
Rapporteur externe	Rajaâ CHERKAoui EL MOURSLI, Université Mohammed V Rabat Agdal (Maroc)
Rapporteur interne	Jean-Pierre ENGEL, Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, Strasbourg
Examineur	Francisco FERNANDEZ, Université Autonome de Barcelone (Espagne)

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur D. Huss, Directeur de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) qui m'a donné l'opportunité de faire cette thèse. De la même manière, je remercie Monsieur A. Nourreddine, de m'avoir accueilli au sein de son équipe de Radioprotection et Mesures Environnementales (RaMsEs) et encadré tout au long de mon travail.

J'exprime ma profonde gratitude à tous ceux qui m'ont fait l'honneur d'accepter de rapporter cette thèse : Monsieur F. Fernandez qui m'a fait l'immense privilège de tenir le rôle de président, Monsieur S. Hachem et Madame R. Cherkaoui el Moursli qui ont consacré une partie de leur temps à la lecture approfondie de mon manuscrit. J'exprime mes remerciements et ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Jean-Pierre Engel, qui a accepté d'examiner cette thèse.

Merci Messieurs, votre présence fut un grand honneur pour moi et vos remarques ont permis de compléter ce mémoire.

Je tiens également à remercier très chaleureusement mon deuxième encadrant Daniëlle Raiser qui a toujours montré une grande disponibilité durant ces trois dernières années et qui a su me faire partager ses connaissances.

Je remercie tous les membres du groupe RaMsEs de l'aide qui m'ont apportée de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire ainsi que Monsieur P. Drach pour la réalisation du dispositif expérimental. Je remercie en particulier Monsieur A. Pape qui m'a fait bénéficier de son immense expérience et de ses critiques constructives, conférant son aspect final à ce travail.

Enfin, je voudrais remercier ma famille qui m'a soutenu et encouragé dans la poursuite de mes études. Un merci spécial à mes parents, sans qui cette thèse n'aurait pas pu voir le jour.

Merci à tous ceux que j'ai malencontreusement oubliés !

Table des matières

Introduction	7
 Chapitre I : Principes fondamentaux des méthodes d'analyse par faisceaux de photons et d'ions	
I.1- Grandeurs physiques.....	13
I.1.1- Interactions des photons avec la matière.....	13
I.1.1.1- Processus d'interaction	14
I.1.1.1.1- Effet photoélectrique	14
I.1.1.1.2- Effet Compton	14
I.1.1.1.3- Effet de création de paires.....	15
I.1.1.2- Sections efficaces d'interaction.....	16
I.1.1.2.1- Section efficace photoélectrique	17
I.1.1.2.2- Section efficace Compton	18
I.1.1.2.3- Section efficace de matérialisation	19
I.1.1.3- Loi d'atténuation des photons	20
I.1.1.3.1- Coefficient d'atténuation	20
I.1.1.3.2- Coefficient d'absorption totale d'énergie	22
I.1.2- Interaction des particules chargées.....	24
I.1.2.1- Modes d'interaction	24
I.1.2.1.1- Collisions inélastiques	24
I.1.2.1.2- Collisions élastiques	24
I.1.2.2- Pouvoir d'arrêt.....	25
I.1.2.3- Parcours	27
I.1.3- Phénomènes de fluorescence	28
I.1.3.1- Niveaux atomiques.....	28
I.1.3.2- Fluorescence	30
I.1.3.3- Effet Auger.....	32
I.1.3.4- Rendement de fluorescence	32
 I.2- Spectrométrie de fluorescence X.....	 35
I.2.1- Principe de la méthode XRF	35
I.2.1.1- Sources d'excitation en XRF.....	36
I.2.1.2- Section efficace de production des rayons X	38
I.2.1.3- Effet de matrice et bruit de fond.....	38
I.2.2- Principe de la méthode PIXE	39
I.2.2.1- Production des rayons X.....	40
I.2.2.2- Bruit de fond	43
 I.3- Analyse par rétrodiffusion de particules chargées RBS.....	 45

Chapitre II : Etude expérimentale de la fonction de réponse d'un détecteur Si(Li)

II.1-	Mesures avec des sources radioactives	51
II.1.1 -	Diode semi-conducteur	51
II.1.2 -	Dispositif expérimental	52
II.1.3 -	Spectres de désexcitation de rayons X et de rayons γ	55
II.1.4 -	Détermination de l'efficacité du détecteur Si(Li)	57
II.2-	Mesures par XRF	59
II.2.1-	Dispositif expérimental	59
II.2.2-	Cibles analysées	62
II.2.3-	Spectres de rayons X de fluorescence	63
II.2.4-	Détermination de l'efficacité du détecteur Si(Li).....	66
II.3-	Mesures par PIXE	69
II.3.1-	Dispositif expérimental	69
II.3.2-	Préparation des cibles.....	71
II.3.3-	Irradiations des échantillons	73
II.3.4-	Détermination de l'efficacité du détecteur Si(Li).....	75

Chapitre III : Etude de la fonction de réponse par simulation Monte Carlo

III.1-	Les codes de simulation Monte Carlo	79
III.2-	Modélisation de la fonction de réponse du détecteur Si(Li)	80
III.2.1-	Modélisation du dispositif utilisant des sources radioactives	81
III.2.1.1-	Résultats	82
III.2.1.2-	Discussion.....	83
III.2.2-	Modélisation du système XRF.....	88
III.2.2.1-	Résultats avec le code MCNP4C	89
III.2.2.2-	Résultats avec le code GEANT4.....	92
III.3-	Optimisation du système XRF.....	94

Chapitre IV : Analyse quantitative multiélémentaire par XRF et PIXE

IV.1-	Analyse quantitative par XRF.....	101
IV.1.1 -	Formalisme de calcul	101
IV.1.1.1-	Calcul des concentrations	101
IV.1.1.2-	Calcul de l'autoabsorption	104
IV.1.2 -	Etude expérimentale	105
IV.1.2.1-	Dispositif expérimental	105
IV.1.2.2-	Nature des échantillons analysés	105
IV.1.2.3-	Irradiation des échantillons.....	106
IV.1.2.4-	Calcul des concentrations	108
IV.1.2.5-	Résultats et discussion.....	109
IV.2-	Analyse quantitative par PIXE.....	111
IV.2.1-	Etude expérimentale.....	111
IV.2.2-	Irradiation des échantillons.....	112
IV.2.3-	Analyse des spectres de rayon X	114
IV.2.3.1-	Dépouillement des spectres : le logiciel GUPIX	114
IV.2.3.2-	Détermination expérimentale de la concentration.....	120
IV.2.3.3-	Section efficace d'ionisation : Programme ISICS.....	121
IV.2.3.3.1-	Modèle PWBA	121
IV.2.3.3.2-	Modèle ECPSSR (modèle PWBA modifié)	123
IV.2.3.3.2.1-	Correction de l'énergie de liaison	123
IV.2.3.3.2.2-	Déviations coulombienne	124
IV.2.3.3.2.3-	Correction relativiste	124
IV.2.3.3.2.4-	Correction de la perte d'énergie	125
IV.2.3.3.3-	Applications.....	126
IV.2.3.4-	Section efficace moyenne d'ionisation	127
IV.2.3.5-	Evaluation du facteur d'autoabsorption.....	128
IV.2.3.6-	Résultats et discussion.....	129

Table des figures

Figure I- 1 : Les différents processus d'interaction photon-matière.	13
Figure I- 2 : Domaines du plan Z , E_γ des sections efficaces d'interaction des photons avec la matière [Eva-55].	16
Figure I- 3 : Représentation polaire de la distribution angulaire du photoélectron.	17
Figure I- 4 : Section efficace totale de la diffusion Compton.	18
Figure I- 5 : Coefficients d'atténuation massique en fonction de l'énergie des photons dans l'eau [Xmu98].	21
Figure I- 6 : Coefficients d'atténuation massique en fonction de l'énergie des photons dans le plomb [Xmu98].	21
Figure I- 7 : Coefficients d'atténuation μ et μ_{en} en fonction de l'énergie des photons dans l'air [Xco-05].	23
Figure I- 8 : Coefficients d'atténuation μ et μ_{en} en fonction de l'énergie des photons dans le plomb [Xco-05].	23
Figure I- 9 : Pouvoir d'arrêt massique électronique et nucléaire des protons dans l'air [PSTAR-08].	25
Figure I- 10 : Parcours projeté massique des protons dans l'air [PSTAR-08].	28
Figure I- 11 : Nomenclature des transitions électroniques [Bea-67].	30
Figure I- 12 : Phénomènes d'excitation et de désexcitation de l'atome.	31
Figure I- 13 : Schéma représentatif de l'effet Auger.	32
Figure I- 14 : Rendement de fluorescence en fonction de Z [Kra-79].	33
Figure I- 15 : Transitions de Coster-Kronig [Str-02].	35
Figure I- 16 : Variation de la section efficace de production des rayons X en fonction de l'énergie du proton incident pour des cibles de numéro atomique Z [Hei-86].	41
Figure I- 17 : Limite de détection en fonction de l'énergie incidente des protons et du numéro atomique des éléments analysés [Joh-76].	42
Figure I- 18 : Variation de la section efficace de production des rayons X en fonction du numéro atomique Z pour des irradiations avec des faisceaux de protons d'énergie 1 et 3 MeV et avec des sources radioactives de ^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am [Hei-78].	43
Figure I- 19 : Section efficace d'émission des différentes composantes du rayonnement de freinage en fonction de l'énergie. La somme des sections efficaces est représentée par la couleur bleue [Fol-74].	44
Figure II- 1 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur.	52
Figure II- 2 : Schéma synoptique du montage expérimental.	53
Figure II- 3 : Spectre de désexcitation pour la source ^{241}Am	55
Figure II- 4 : Spectre de désexcitation pour la source ^{137}Cs	55
Figure II- 5 : Spectre de désexcitation pour la source ^{133}Ba	56
Figure II- 6 : Spectre de désexcitation pour la source ^{55}Fe	56
Figure II- 7 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie des rayonnements des sources radioactives.	59
Figure II- 8 : Principe de l'analyse XRF.	59
Figure II- 9 : Premier dispositif expérimental.	60
Figure II- 10 : Spectre mesuré avec la source d' ^{241}Am sur l'axe du détecteur.	61
Figure II- 11 : Schéma de la source d' ^{241}Am	62
Figure II- 12 : Principe de l'analyse XRF.	63
Figure II- 13 : Spectres XRF pour les cibles de Ti, Fe et Ni.	64
Figure II- 14 : Spectres XRF pour les cibles de Ag, Sn et Ta.	65
Figure II- 15 : Spectres XRF pour les cibles de Au et Pb.	66
Figure II- 16 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie E obtenue par XRF.	69
Figure II- 17 : Salle d'expérience de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'InESS. ..	70
Figure II- 18 : Schéma synoptique de l'analyse PIXE.	70

Figure II- 19 : Chambre d'analyse utilisée pour les mesures PIXE et RBS.....	71
Figure II- 20 : Système de nébulisation pour réaliser des cibles minces sur mylar....	72
Figure II- 21 : Spectre de la solution A analysée par PIXE à 2 MeV.	73
Figure II- 22 : Spectre de la solution B analysée par PIXE à 2 MeV.	74
Figure II- 23 : Spectre de la solution C analysée par PIXE à 2 MeV.	74
Figure II- 24 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie E déterminée à partir de la méthode PIXE.	76
Figure III- 1 : Géométrie du détecteur simulée par MCNP4C et GEANT4 [Mes-07]....	81
Figure III- 2 : Comparaison simulation - expérience pour la source d' ^{241}Am avec décalage de 1 keV.....	82
Figure III- 3 : Comparaison simulation - expérience pour la source de ^{137}Cs avec décalage de 1 keV.....	83
Figure III- 4 : Comparaison simulation - expérience pour la source d' ^{241}Am en présence du collimateur avec décalage de 1 keV.....	84
Figure III- 5 : Comparaison simulation expérimentale pour la source de ^{137}Cs en présence du collimateur avec décalage de 1 keV.....	84
Figure III- 6 : Radiographie du détecteur Si(Li) réalisée au Service de Radiologie de l'Hôpital Universitaire de Strasbourg [Mes-08].....	85
Figure III- 7 : Résultat après corrections géométriques dues à la radiographie pour la source d' ^{241}Am	86
Figure III- 8 : Résultat après corrections géométriques dues à la radiographie pour la source de ^{137}Cs	86
Figure III- 9 : Efficacité intrinsèque modélisée à partir des sources radioactives [Mes-08].	88
Figure III- 10 : Géométrie simulée du dispositif XRF.	89
Figure III- 11 : Comparaison des spectres expérimentaux (noir) et des résultats de simulation MCNP (rouge) obtenus pour les cibles de Fe, Ni, Ag et Sn.	90
Figure III- 12 : Comparaison des spectres expérimentaux (noir) et des résultats de simulation (rouge) MCNP obtenus pour les cibles de Pb et Au.	91
Figure III- 13 : Comparaison des spectres expérimentaux (noir) et des résultats de simulation (rouge) GEANT4 obtenus pour les cibles de Ag, Ni, Fe, Sn, Pb et Au.	92
Figure III- 14 : Efficacité intrinsèque modélisée à partir du dispositif XRF.	94
Figure III- 15 : Ancien montage expérimental.	95
Figure III- 16 : Mise en évidence du bruit de fond généré par l'ensemble du dispositif expérimental.....	95
Figure III- 17 : Nouveau montage expérimental.....	96
Figure III- 18 : Comparaison du bruit de fond entre l'ancien et le nouveau support [Mes-08].	96
Figure III- 19 : Comparaison entre les mesures sans et avec collimateur.....	97
Figure IV- 1 : Schéma illustrant le principe de la fluorescence primaire.	101
Figure IV- 2 : Calcul de l'autoabsorption en utilisant une cible de référence.....	104
Figure IV- 3 : Résultats d'irradiation des deux échantillons BE-N et AIEA-327.....	107
Figure IV- 4 : Résultats d'irradiation des deux films Fuji et Agfa.	108
Figure IV- 5 : Schéma de l'expérience PIXE.	111
Figure IV- 6 : Echantillons géostandards BE-N et AIEA-327 irradiés par des protons de 2 MeV.	112
Figure IV- 7 : Echantillons géostandards BE-N et AIEA-327 irradiés par des protons de 3.8 MeV.	113
Figure IV- 8 : Filtre numérique utilisé par le logiciel GUPIX pour supprimer le bruit de fond d'un spectre et son effet sur un signal modèle composé d'une gaussienne et d'une contribution linéaire.	116
Figure IV- 9 : Résultat de l'ajustement pour le spectre PIXE de l'échantillon BE-N. .	119
Figure IV- 10 : Pouvoir d'arrêt des protons dans la cible BE-N [Bie-03].	128

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Niveaux des transitions atomiques	29
Tableau I- 2 : Principaux radio-isotopes employés pour la fluorescence X [Rol-73].	37
Tableau II- 1 : Caractéristiques des sources radioactives ^{241}Am , ^{55}Fe , ^{133}Ba et ^{137}Cs (a : [Lép-08], b : [Bé-07], c : [Hel-07], d : [Che-07]).	54
Tableau II- 2 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) déterminée à partir des sources radioactives.	58
Tableau II- 3 : Caractéristiques de la source d' ^{241}Am	62
Tableau II- 4 : Cibles irradiées.	62
Tableau II- 5 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) calculée à partir des mesures XRF par les couches K.	68
Tableau II- 6 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) calculée à partir des mesures XRF par les couches L.	68
Tableau II- 7 : Solutions pour la préparation des échantillons par nébulisation. ...	72
Tableau III- 1 : Caractéristiques du détecteur fournis par le constructeur Canberra/Eurisys Mesures	81
Tableau III- 2 : Rapports des surfaces des raies : valeurs expérimentales / simulations.	87
Tableau III- 3 : Rapport des valeurs expérience / MCNP4C des surfaces des raies K_α et K_β	91
Tableau III- 4 : Rapport des valeurs expérience / GEANT4 des surfaces des raies K_α et K_β	93
Tableau III- 5 : Rapport des valeurs expérience / GEANT4 des surfaces des raies L_α et L_β	93
Tableau IV- 1 : Concentrations certifiées en % des éléments majeurs pour les cibles utilisées.	106
Tableau IV- 2 : Concentrations certifiées en ppm des éléments mineurs pour les cibles utilisées.	106
Tableau IV- 3 : Résultats des mesures expérimentales de l'autoabsorption pour les trois échantillons AIEA-327, BE-N et DR-N.	109
Tableau IV- 4 : Résultats obtenus par l'analyse XRF pour les trois standards.	110
Tableau IV- 5 : Résultats de l'analyse XRF pour le film Fuji.	110
Tableau IV- 6 : Résultats de l'analyse XRF pour le film Agfa.	110
Tableau IV- 7 : Résultats de l'analyse par GUPIX de l'échantillon BE-N.	120
Tableau IV- 8 : Section efficace (en barn) de la couche K donnée par ISICS pour les éléments analysés avec des protons de 2 MeV.	126
Tableau IV- 9 : Section efficace (en barn) de la couche K donnée par ISICS pour les éléments analysés avec des protons de 3.8 MeV.	127
Tableau IV- 10 : Valeurs des concentrations obtenues par PIXE pour le géostandard AIEA-327 (données en ppm).	129
Tableau IV- 11 : Valeurs des concentrations obtenues par PIXE pour le géostandard DR-N (ppm).	130
Tableau IV- 12 : Valeurs des concentrations obtenues par PIXE pour le géostandard AC-E (ppm).	131
Tableau IV- 13 : Valeurs des concentrations obtenues par PIXE pour le géostandard BE-N (ppm).	132

Introduction

Les applications des techniques nucléaires sont actuellement introduites dans divers secteurs socio-économiques (industrie, médical, géosciences, environnement ...) et leurs utilisations concourent à la réalisation d'objectifs en matière de diagnostic, de contrôle des procédés et d'analyses multi-élémentaires.

Les méthodes de microanalyses par faisceaux de particules ou photons couvrent l'ensemble des analyses multi-élémentaires et isotopiques. Elles permettent la détection simultanée de tous les éléments présents dans un échantillon avec une sensibilité voisine du ppm (part par million). Ces méthodes non destructives offrent la possibilité d'analyser rapidement un très grand nombre d'échantillons et de résoudre de nombreux problèmes analytiques délicats où les méthodes conventionnelles s'avèrent limitées.

Dans le domaine des analyses multi-élémentaires et des mesures de radioactivité, l'équipe de Radioprotection et Mesures Environnementales (RaMsEs) de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert-Curien (IPHC) est accréditée par le COFRAC dans le programme 135 : « Analyses en laboratoire des radionucléides présents dans tous types d'échantillons de l'environnement ». Cette accréditation atteste de la compétence de l'équipe de RaMsEs et de l'impartialité des résultats des analyses permettant ainsi, au niveau européen et international, la reconnaissance des expertises effectuées par le laboratoire. Pour étendre ses activités, le groupe RaMsEs s'investit dans le développement et l'application des méthodes PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) auprès de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV et XRF (X-Ray Fluorescence) avec des sources radioactives.

Ce travail de thèse s'inscrit dans une thématique de recherche et développement et a pour objectif de caractériser une nouvelle chaîne de spectrométrie X, utilisant un détecteur semi-conducteur Si(Li) pour des analyses quantitatives par XRF et PIXE des éléments majeurs dans des échantillons environnementaux. Ce type d'analyse est fondé sur la mesure des rayons X caractéristiques émis par les éléments présents dans cet échantillon. La qualité et la précision des analyses dépendent principalement de la réponse de la chaîne de détection en terme d'efficacité de détection et tout particulièrement pour la partie basse énergie.

Le présent manuscrit est scindé en quatre chapitres. Le premier chapitre donne un aperçu des processus d'interaction rayonnement matière (rayonnement γ et particules chargées), des phénomènes de fluorescence et des analyses multi-élémentaires (XRF, PIXE et RBS).

L'étude de l'efficacité intrinsèque d'un détecteur silicium dopé au lithium Si(Li) pour détecter des rayons X fait l'objet du deuxième chapitre. Dans le but de caractériser la fonction de réponse de ce détecteur, la courbe d'efficacité en fonction de l'énergie a été déterminée expérimentalement par trois techniques : en analysant les spectres de désexcitation des raies K et L de quatre sources radioactives calibrées, par mesures XRF en analysant plusieurs cibles minces d'éléments purs et par mesures PIXE en bombardant par des protons de 2 MeV des cibles minces élaborées au laboratoire par nébulisation.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats de comparaison entre les mesures expérimentales de la courbe d'efficacité et les résultats des calculs de modélisation Monte Carlo en utilisant deux codes : MCNP (Monte Carlo N-Particle) du Laboratoire National de Los Alamos et GEANT du CERN. Les premiers résultats de simulation obtenus par les versions MCNP4C et GEANT4 sont comparables bien qu'en désaccord avec les mesures expérimentales. Une radiographie du détecteur a été nécessaire pour vérifier le schéma du montage du détecteur fourni par le constructeur. Des radiographies du détecteur Si(Li) par rayons X et par rayons gamma de ^{60}Co ont été effectuées respectivement au Service de Médecine Nucléaire du CHU de Strasbourg et au CEA Saclay.

Dans le quatrième chapitre, la fonction de réponse du détecteur Si(Li) a été appliquée pour réaliser des analyses quantitatives par XRF et PIXE afin de vérifier la validité de la méthode. Des échantillons de roches, géostandards de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) ont été analysés. Pour la méthode XRF, nous avons tenu compte de l'effet de matrice qui se traduit par une autoabsorption des rayons X produits dans l'échantillon. Pour la méthode PIXE, des protons de 2.0 et 3.8 MeV ont été utilisés pour irradier ces mêmes échantillons afin d'exciter l'ensemble des éléments ($Z > 17$). En raison de l'épaisseur des pastilles, un calcul de la section efficace moyenne en fonction de l'énergie cinétique des protons a été nécessaire.

Chapitre I

**Principes fondamentaux des méthodes d'analyse
par faisceaux de photons et d'ions**

I.1- Grandeurs physiques

I.1.1- Interactions des photons avec la matière

Le terme « photon » s'applique aux rayonnements électromagnétiques émis soit dans les transitions nucléaires « rayons γ », soit dans les transitions atomiques « rayons X ». Lors de la traversée d'un milieu matériel quelconque, tout photon a une certaine probabilité d'interagir avec ce milieu. Cette interaction peut être classée selon :

- la nature de l'interaction : photon/électron ou photon/noyau,
- le type de l'événement produit : l'absorption, la diffusion ou la production de paires.

D'autres processus d'interaction d'un photon, moins importants, peuvent se produire, en l'occurrence la diffusion Rayleigh avec un électron lié, la diffusion Thomson avec un électron libre ou la diffusion Delbrück avec le champ Coulombien du noyau.

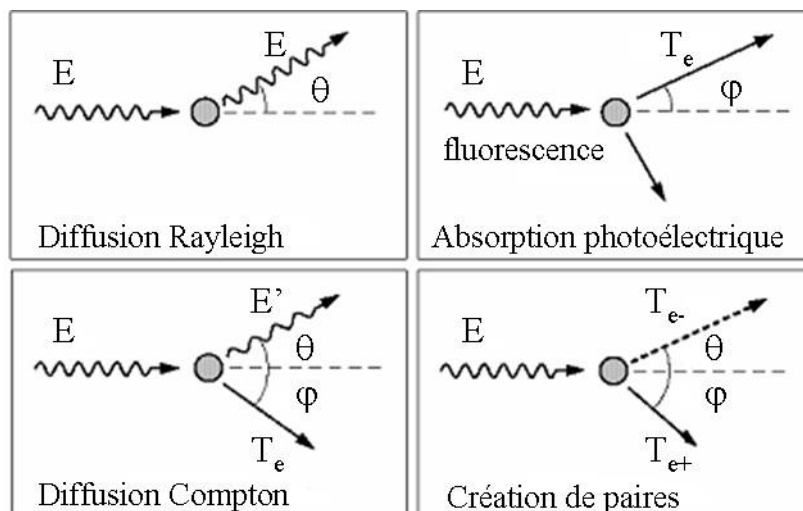


Figure I- 1: Les différents processus d'interaction photon-matière.

Dans les trois principaux processus (Compton, photoélectrique et création de paires) (figure I-1), il y a toujours émission d'électrons. C'est la détection de ces électrons qui permet de remonter à l'énergie du photon impliqué dans l'interaction.

I.1.1.1- Processus d'interaction**I.1.1.1.1- Effet photoélectrique**

Au cours de ce processus, le photon interagit avec un électron du cortège électronique ; il lui cède totalement son énergie $E = h\nu$ et disparaît. L'électron cible quitte donc sa couche avec une énergie égale à l'énergie du photon diminuée de son énergie de liaison B_e . Après cet événement, l'atome subit un réarrangement au cours duquel, soit un photon de fluorescence est émis, soit un électron est éjecté avec une énergie cinétique T_e . Cet effet ne se produit que si $E \geq B_e$ (effet à seuil).

$$T_e = E - B_e \quad (\text{I- 1})$$

I.1.1.1.2- Effet Compton

Le photon interagit avec un électron que l'on peut considérer comme libre et au repos : cet électron est lié à un atome, mais avec une énergie négligeable devant l'énergie du photon. Après la diffusion inélastique, le photon est diffusé selon l'angle θ par rapport à la direction du photon incident, l'électron reculant selon l'angle φ .

La conservation de l'énergie donne :

$$E = E' + T_e \quad (\text{I- 2})$$

Dans ce processus, la part de l'énergie initiale transmise à l'électron est absorbée au voisinage du point d'interaction. L'énergie diffusée E' pourra donner lieu à d'autres diffusions Compton. La part de l'énergie diffusée dépend de l'énergie du photon et du numéro atomique du milieu traversé. L'énergie du photon diffusé est :

$$E' = \frac{E}{1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)} \quad (\text{I- 3})$$

avec $\varepsilon = \frac{E}{E_0}$ où $E_0 = 0,511$ MeV est l'énergie au repos de l'électron.

Pour $\theta = \pi$

- l'énergie maximale de l'électron est égale à :

$$T_{\text{emax}} = \frac{2\varepsilon}{1+2\varepsilon} E \quad (\text{I-4})$$

- le photon incident est rétrodiffusé avec une énergie minimale égale à :

$$E'_{\text{min}} = E - T_{\text{emax}} = \frac{E}{1+2\varepsilon} \quad (\text{I-5})$$

Les angles de diffusion de l'électron et du photon (figure I- 1) sont reliés par la relation suivante :

$$\cot g\varphi = (1 + \varepsilon) \tan \frac{\theta}{2} \quad (\text{I-6})$$

I.1.1.1.3- Effet de création de paires

L'effet de matérialisation se produit à énergie élevée ($E > 2E_0$). Le photon pénétrant dans le champ coulombien d'un noyau se matérialise sous forme d'une paire électron-positron (e^- , e^+). L'électron et le positron sont ralentis dans la matière environnante. A la fin de son parcours, le positron interagit avec un électron et s'annihile, ce qui engendre l'émission de deux photons de 511 keV. Les lois de conservation du moment cinétique font que ces deux photons sont émis dans des directions opposées. La conservation de l'énergie s'écrit :

$$E = 2E_0 + T_{e^+} + T_{e^-} \quad (\text{I-7})$$

où T_{e^-} et T_{e^+} sont respectivement les énergies cinétiques de l'électron et du positron.

I.1.1.2- Sections efficaces d'interaction

A chacun des modes d'interaction est associée une section efficace dépendant de l'énergie des photons incidents et du numéro atomique Z du matériau traversé. L'importance relative de ces trois modes en fonction de E et Z est représentée sur la figure I- 2, avec σ_{ph} , σ_c et σ_{pair} représentant les sections efficaces des effets photoélectrique, Compton et création de paires.

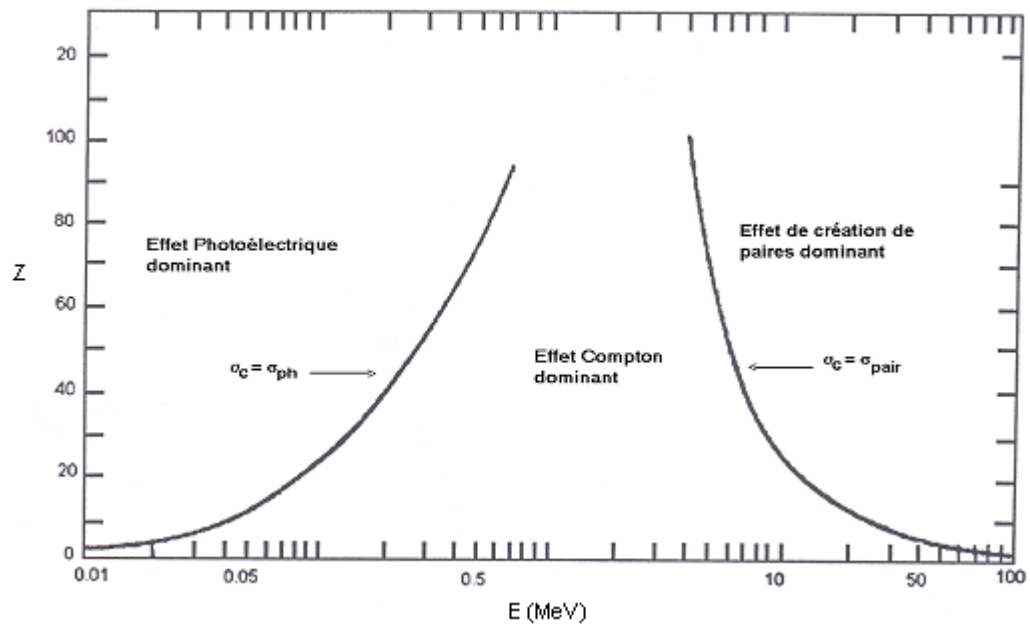


Figure I- 2 : Domaines du plan Z, E_γ des sections efficaces d'interaction des photons avec la matière [Eva-55].

L'interaction des photons avec la matière a comme section efficace la somme des sections efficaces :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{ph}} + \sigma_c + \sigma_{\text{paire}} \quad (\text{I- } 8)$$

La probabilité d'interaction par effet Compton est à peu près indépendante du numéro atomique de la cible. Par contre, celles par effet photoélectrique et production de paires lui sont proportionnelles. Donc, le domaine d'énergie dans lequel l'effet Compton est dominant est d'autant plus important que le numéro atomique de la cible est plus faible. Ainsi, dans les applications usuelles des rayons X et des radionucléides émetteurs γ (dont les énergies se situent entre 50 keV et quelques MeV) l'effet Compton est prédominant.

I.1.1.2.1- Section efficace photoélectrique

Cet effet est prédominant pour des photons de basse énergie, en particulier pour les éléments de Z élevé. La section efficace par atome pour la couche K est de la forme [Che-86] :

$$\sigma_{ph}^K = \sigma_{Th} \frac{\alpha^4}{2} Z^5 (2/\epsilon)^{7/2} \quad (I- 9)$$

$\sigma_{Th} = 0,665$ barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) étant la section efficace de Thomson par électron et $\alpha = 1/137$ la constante de structure fine. Quelle que soit la couche, on peut approximer le comportement de cette section efficace comme suit :

$$\sigma_{ph} \propto \frac{Z^{4,35}}{E^3} \quad (I- 10)$$

Pour un élément donné, l'effet photoélectrique diminue lorsque l'énergie du photon incident augmente. La plupart des photoélectrons sont émis dans la direction de polarisation du photon incident. Ce maximum se déplace vers l'avant lorsque l'énergie du photon augmente (figure I- 3).

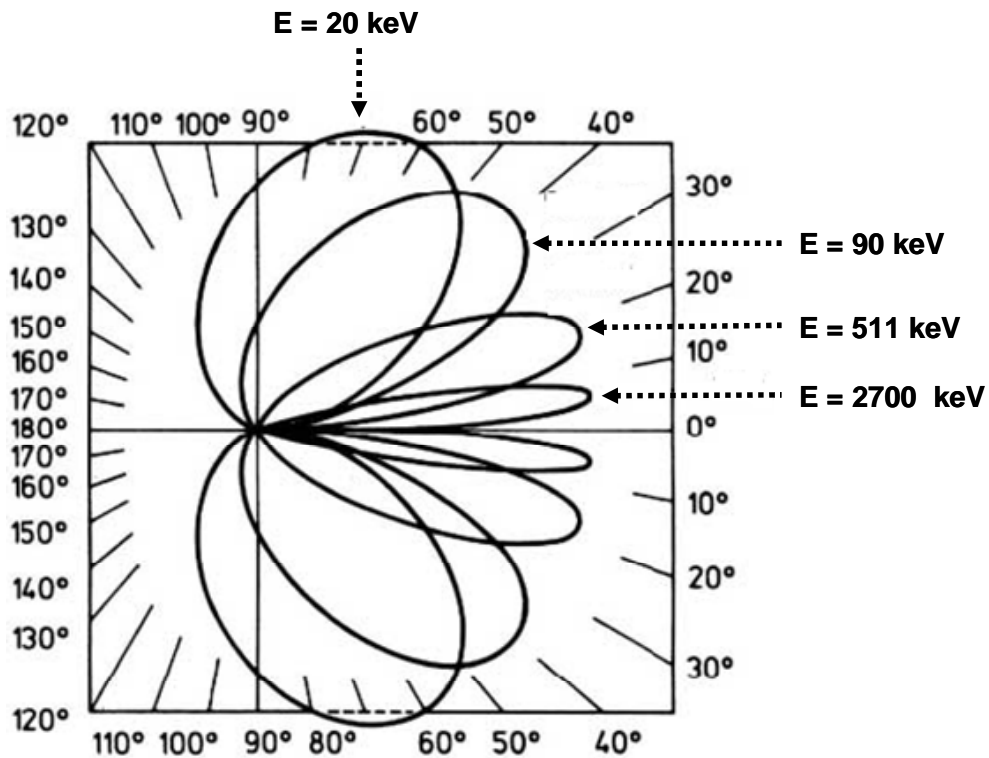


Figure I- 3 : Représentation polaire de la distribution angulaire du photoélectron.

I.1.1.2.2- Section efficace Compton

Pour un traitement complet, la détermination des sections efficaces théoriques impose d'utiliser pour l'électron la théorie relativiste de Dirac et les équations de Klein et Nishina. La section efficace différentielle par angle solide et par électron en fonction de l'énergie E du photon incident et de l'angle de diffusion θ est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 \left\{ \frac{1}{[1 + \varepsilon(1 - \cos\theta)]^2} \left[1 + \cos^2\theta + \frac{\varepsilon^2(1 - \cos\theta)^2}{1 + \varepsilon(1 - \cos\theta)} \right] \right\} \quad (1-11)$$

où r_0 est le rayon classique de l'électron.

La section efficace intégrée est :

$$\sigma_C = 2\pi r_0^2 \left[\frac{\varepsilon^2 - 2\varepsilon - 2}{2\varepsilon^3} \ln(1 + 2\varepsilon) + \frac{\varepsilon^3 + 9\varepsilon^2 + 8\varepsilon + 2}{\varepsilon^2(1 + 2\varepsilon)^2} \right] \quad (1-12)$$

La figure I- 4 représente l'allure de la section efficace Compton décomposée en deux contributions : la section efficace d'absorption σ_a , représentant la fraction moyenne de l'énergie totale de l'électron diffusé, et la section efficace de diffusion σ_d , représentant l'énergie moyenne transférée à l'électron de recul.

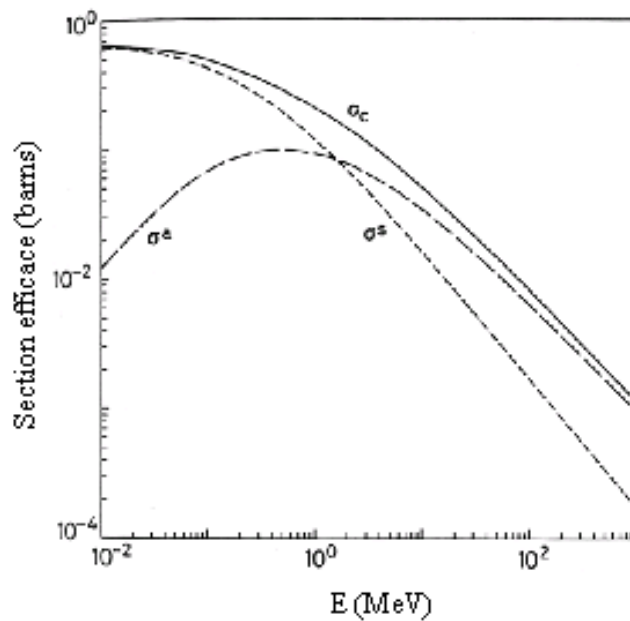


Figure I- 4 : Section efficace totale de la diffusion Compton.

La section efficace différentielle par angle solide de diffusion est donnée par l'expression suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_d = \frac{E'}{E} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_c \quad (1-13)$$

Après intégration, on en déduit :

$$\sigma_d = \pi r_0^2 \left[\frac{1}{\varepsilon^3} \ln(1 + 2\varepsilon) + \frac{2(1 + \varepsilon)(2\varepsilon^2 - 2\varepsilon - 1)}{\varepsilon^2(1 + 2\varepsilon)^2} + \frac{8\varepsilon^2}{3(1 + 2\varepsilon)^3} \right] \quad (1-14)$$

Dans de nombreux cas, le spectre en énergie des électrons Compton est important. Si on désigne par f le rapport de l'énergie cinétique de l'électron Compton sur l'énergie du photon incident et en utilisant les équations de Klein et Nishina, on peut remonter à la section efficace totale par unité d'intervalle d'énergie dE_e :

$$\frac{d\sigma_c}{dE_e} = \frac{\pi r_0^2}{m_e c^2 \varepsilon^2} \left[2 + \frac{f^2}{\varepsilon^2(1-f)^2} + \frac{f}{1-f} \left(f - \frac{2}{\varepsilon} \right) \right] \quad (1-15)$$

La probabilité pour qu'un photon interagisse avec un atome est proportionnelle au nombre d'électrons Z . Pour un matériau donné, cette probabilité est proportionnelle à la densité d'électrons. Or la masse atomique A est approximativement proportionnelle au numéro atomique Z . L'effet Compton, pour une énergie donnée est donc approximativement proportionnel à la densité du matériau et la section efficace à haute énergie se comporte comme :

$$\sigma_c \propto \frac{Z}{E} \quad (1-16)$$

I.1.1.2.3- Section efficace de matérialisation

La section efficace pour la création de paires est rigoureusement nulle si $E < 2E_0$. Lorsque $E > 2E_0$, deux cas peuvent être considérés sous forme analytique dans la limite relativiste et correspondent respectivement à la situation sans effet d'écran et avec effet d'écran du champ coulombien nucléaire :

$$\sigma_{\text{pair}} = \begin{cases} \alpha r_0^2 Z^2 \left[\frac{28}{9} \ln \left(\frac{2E}{E_0} \right) - \frac{218}{27} \right] & \text{si } 2E_0 \ll E \ll \frac{E_0}{\alpha} Z^{-1/3} \\ \alpha r_0^2 Z^2 \left[\frac{28}{9} \ln (183 Z^{-1/3}) - \frac{2}{27} \right] & \text{si } E \gg \frac{E_0}{\alpha} Z^{-1/3} \end{cases} \quad (\text{I- 17})$$

où $\alpha = 1/137$ est la constante de structure fine.

I.1.1.3- Loi d'atténuation des photons

I.1.1.3.1- Coefficient d'atténuation

L'absorption des photons dans la matière dépend de la nature du milieu et de l'énergie des photons incidents. Si on désigne par I_0 l'intensité initiale d'un faisceau de photons monoénergétiques en incidence normale, la diminution de l'intensité dans l'épaisseur comprise entre x et $x+dx$ d'un absorbant dépend directement de son coefficient d'atténuation μ :

$$dI = -\mu I dx \quad (\text{I- 18})$$

Après intégration, on déduit la loi d'atténuation suivante :

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-n\sigma_{\text{tot}} x} \quad (\text{I- 19})$$

n étant le nombre de noyaux ou d'électrons atomiques par cm^3 et σ_{tot} la section efficace totale d'interaction.

On appelle couche de demi-atténuation CDA ou épaisseur moitié $x_{1/2}$, l'épaisseur de matériau nécessaire pour atténuer d'un facteur 2 le nombre initial de photons :

$$\text{CDA} = X_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\mu} \quad \text{et} \quad I(nx_{1/2}) = \frac{I_0}{2^n} \quad (\text{I- 20})$$

On définit le libre parcours moyen λ des photons dans un milieu par :

$$\lambda = 1/\mu = 1.44 x_{1/2} \quad (\text{I- 21})$$

Les figures I- 5 et I- 6 représentent les variations des coefficients d'atténuation massique μ/p en fonction de l'énergie gamma dans l'eau et dans le plomb.

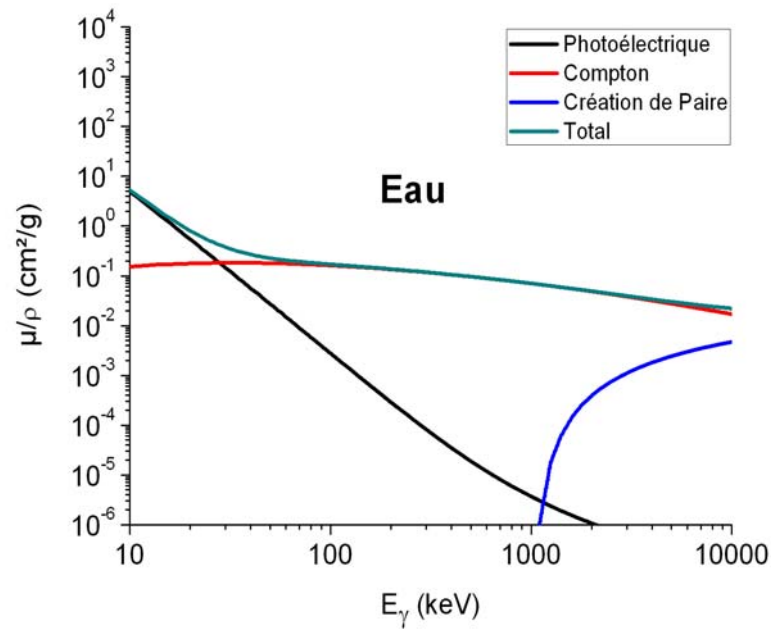


Figure I- 5 : Coefficients d'atténuation massique en fonction de l'énergie des photons dans l'eau [Xmu98].

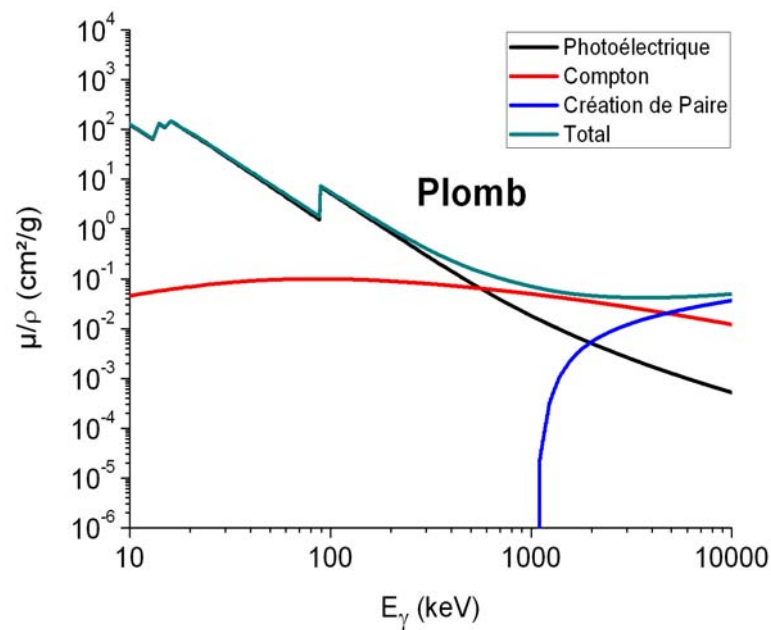


Figure I- 6 : Coefficients d'atténuation massique en fonction de l'énergie des photons dans le plomb [Xmu98].

Les valeurs des coefficients d'atténuation massique μ/ρ exprimés en cm^2/g sont données dans la littérature.

Dans le cas d'un milieu hétérogène constitué de n éléments :

$$\mu_{\text{composé}} = \sum_{i=1}^n f_i \mu_i \quad (\text{I- 22})$$

f_i étant la fraction massique du composé i.

I.1.1.3.2- Coefficient d'absorption totale d'énergie

Le coefficient d'atténuation μ ou coefficient global permet de calculer la diminution du nombre de photons à la traversée de la matière. Pour être tout à fait exact dans l'étude de la répartition d'énergie, il faut corriger le coefficient d'absorption par la partie qui pourrait être rayonnée par des électrons ayant acquis une forte énergie (rayonnement de freinage). On introduit alors, le coefficient d'absorption d'énergie par la matière μ_{en} : $\mu_{\text{en}} = \mu(1 - g)$ où :

- μ , souvent noté μ_{tr} , caractérise uniquement le transfert d'énergie communiquée aux particules secondaires chargées induites par les rayonnements incidents, indirectement ionisants ;
- μ_{en} désigne la fraction de l'énergie cinétique initiale des particules secondaires chargées absorbées par collisions ;
- $g < 1$ est le coefficient de correction qui représente la fraction perdue par rayonnement de freinage.

Les figures I- 7 et I- 8 montrent la comparaison des coefficients d'atténuation massique globale et en pleine énergie pour l'air et le plomb. Dans le cas où le rayonnement de freinage est négligeable, les deux coefficients prennent la même valeur.

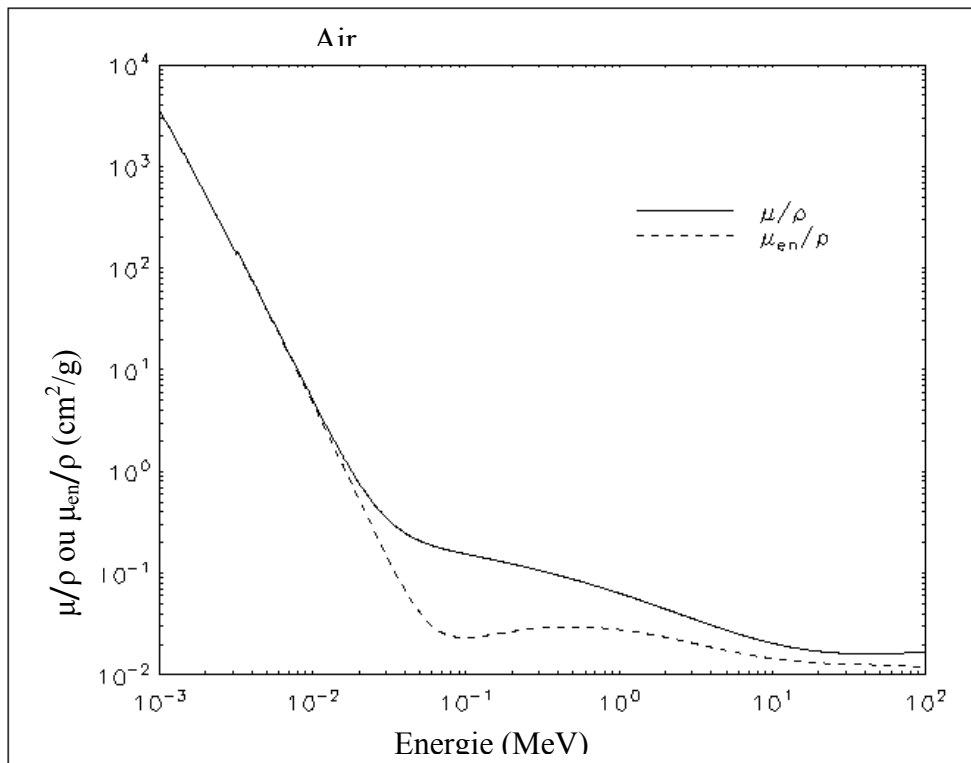


Figure I- 7 : Coefficients d'atténuation μ et μ_{en} en fonction de l'énergie des photons dans l'air [Xco-05].

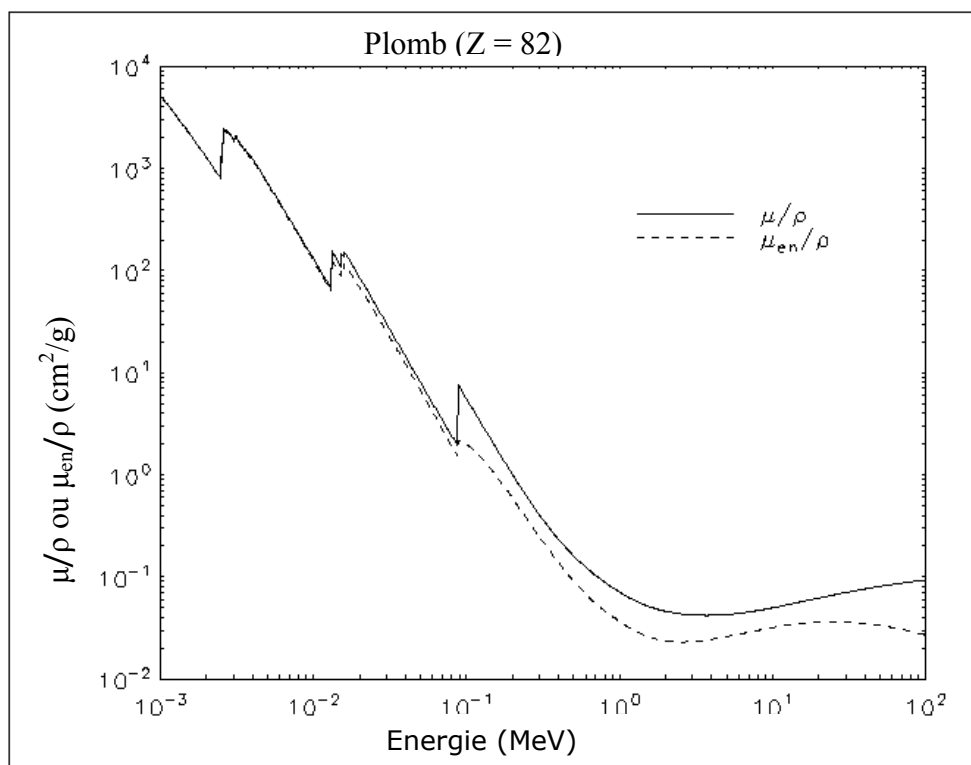


Figure I- 8 : Coefficients d'atténuation μ et μ_{en} en fonction de l'énergie des photons dans le plomb [Xco-05].

I.1.2- Interaction des particules chargées

I.1.2.1- Modes d'interaction

Dans le domaine d'énergie inférieure à 10 MeV, les principaux modes d'interaction d'une particule chargée avec la matière conduisant à une diminution de son énergie cinétique, sont dus aux collisions élastiques et inélastiques avec les électrons atomiques et les noyaux.

I.1.2.1.1- Collisions inélastiques

- Avec les électrons atomiques :

Ce type d'interaction est le mode principal pour les particules chargées. Il amène un atome dans un état excité ou ionisation primaire. L'électron éjecté peut avoir une énergie suffisante pour créer à son tour des ionisations secondaires.

- Avec le noyau :

La particule chargée incidente de masse m et de charge z_e subit une forte déflexion dans le champ électrique du noyau de charge Z_e qui s'accompagne d'une émission électromagnétique appelée rayonnement de freinage (*bremsstrahlung*). D'après les lois classiques de l'électrodynamique, l'intensité de ces rayonnements est proportionnelle à $(z_e Z_e/m)^2$.

I.1.2.1.2- Collisions élastiques

- Avec les électrons atomiques :

La particule incidente peut être déviée élastiquement par le champ des électrons atomiques d'un atome. L'énergie transférée pour la conservation des moments est généralement inférieure au plus petit potentiel d'ionisation des électrons du milieu.

- Avec le noyau :

La particule incidente est déviée sans émission électromagnétique ni excitation du noyau ; le phénomène est régi par les lois de la mécanique classique, la particule chargée ne perdant que l'énergie cinétique nécessaire à la conservation des moments des deux particules.

I.1.2.2- Pouvoir d'arrêt

En traversant la matière, les particules chargées perdent essentiellement leur énergie par des interactions avec les électrons et avec le noyau atomique. On définit le pouvoir d'arrêt total exprimé en MeV/cm :

$$S = -\frac{dE}{dX} = \left(-\frac{dE}{dX}\right)_{\text{elec}} + \left(-\frac{dE}{dX}\right)_{\text{nucl}} \quad (\text{I-23})$$

23)

Le pouvoir d'arrêt dépend du type de particule, de son énergie et des propriétés de la matière traversée. La figure I- 9 représente la variation du pouvoir d'arrêt massique (S/p) électronique et nucléaire en fonction de l'énergie des protons dans l'air.

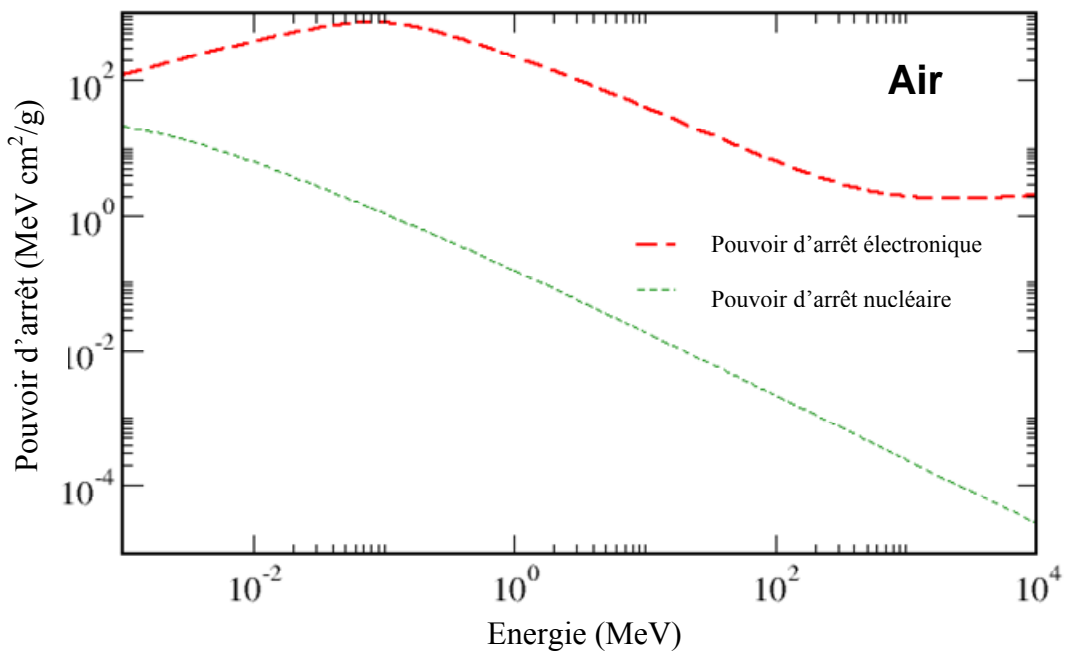


Figure I- 9 : Pouvoir d'arrêt massique électronique et nucléaire des protons dans l'air [PSTAR-08].

On introduit la notion de Transfert Linéique d'Énergie (TLE) qui représente la perte d'énergie par unité de longueur de trajectoire des particules incidentes consécutivement à leurs chocs avec les électrons. Son expression en mécanique relativiste est donnée par la formule de Bethe-Bloch :

$$TLE = \left| -\frac{dE}{dx} \right| = \frac{z^2 e^4}{4\pi\epsilon_0^2 m_e v^2} NZ \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} - \frac{C_K}{Z} \right] \quad (I- 24)$$

avec

- z, v : charge et vitesse de la particule incidente,
- m_e, e : masse au repos et charge de l'électron,
- $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-10} \text{ F.cm}^{-1}$: permittivité du vide,
- $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$: vitesse de lumière dans le vide,
- N : nombre de noyaux cibles par unité de volume,
- Z : numéro atomique du milieu absorbant,
- C_K : terme de correction qui dépend de l'énergie et de Z ,
- I : potentiel moyen d'ionisation tenant compte de l'ionisation et de l'excitation des atomes ralentisseurs. Il est donné en eV par la formule semi-empirique :

$$I = 9,1 \times Z \left(1 + 1,9 \times Z^{2/3} \right) \quad (I- 25)$$

Notons que la particule chargée à basse vitesse peut s'approprier un ou deux électrons au cours de son ralentissement. Dans la formule de Bethe, la charge de la particule est alors remplacée par une charge effective Z^* . Cette charge effective est calculée par la relation empirique :

$$Z^* = Z \left(1 - e^{-\frac{125}{Z^{2/3}} \frac{v}{c}} \right) \quad (I- 26)$$

Pour un milieu composé de n éléments, la loi de Bragg permet de calculer le TLE dans ces milieux :

$$(TLE)_{\text{composé}} = \sum_{i=1}^n f_i (TLE)_i \quad (I- 27)$$

TLE_i étant le pouvoir d'arrêt de l'élément i de fraction massique f_i .

A partir de cette étude, on peut aussi montrer que la perte d'énergie est fonction de la distance de pénétration d'une particule dans la matière. Ce type de courbe est connu sous le nom de courbe de Bragg. Étant donné que la perte d'énergie est fonction de l'énergie cinétique, la particule ne perdra pas la même quantité d'énergie à chaque étape de son parcours. Elle est beaucoup plus ionisante vers la fin de sa trajectoire. Ce comportement est particulièrement utilisé dans les

applications médicales où l'on désire délivrer une certaine dose de radiation à une profondeur donnée.

I.1.2.3- Parcours

Le fait que les particules chargées perdent leur énergie dans la matière amène à se poser la question de la distance parcourue dans cette matière. La portée est la distance maximale parcourue par une certaine particule d'une énergie donnée dans un matériau donné. La relation entre le parcours et le pouvoir d'arrêt est donnée par :

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dx}{dE} = \int_0^{E_0} \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE = \int_0^{E_0} \frac{1}{TLE} dE \quad (\text{I- 28})$$

Pour une énergie donnée E_1 , la loi d'échelle pour deux particules différentes (M_1, Z_1) et (M_2, Z_2) est donnée par la relation suivante :

$$R_1(E_1) = \frac{M_1}{M_2} \frac{Z_2^2}{Z_1^2} R_2\left(\frac{M_2}{M_1} E_1\right) \quad (\text{I- 29})$$

La figure I- 10 représente la variation du parcours projeté (portée) des protons en fonction de l'énergie dans l'air.

La perte d'énergie dans la traversée d'une épaisseur dx calculée à partir de l'expression de Bethe, simplifiée dans le cas non relativiste, est une valeur moyenne. Pour chaque particule prise individuellement, on observe des fluctuations autour de cette valeur moyenne, car, statistiquement ces particules n'auront pas subi le même nombre de collisions durant leur parcours. Il en résulte que pour une perte d'énergie donnée, le parcours fluctue lui aussi autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations sont habituellement appelées « straggling » énergétique.

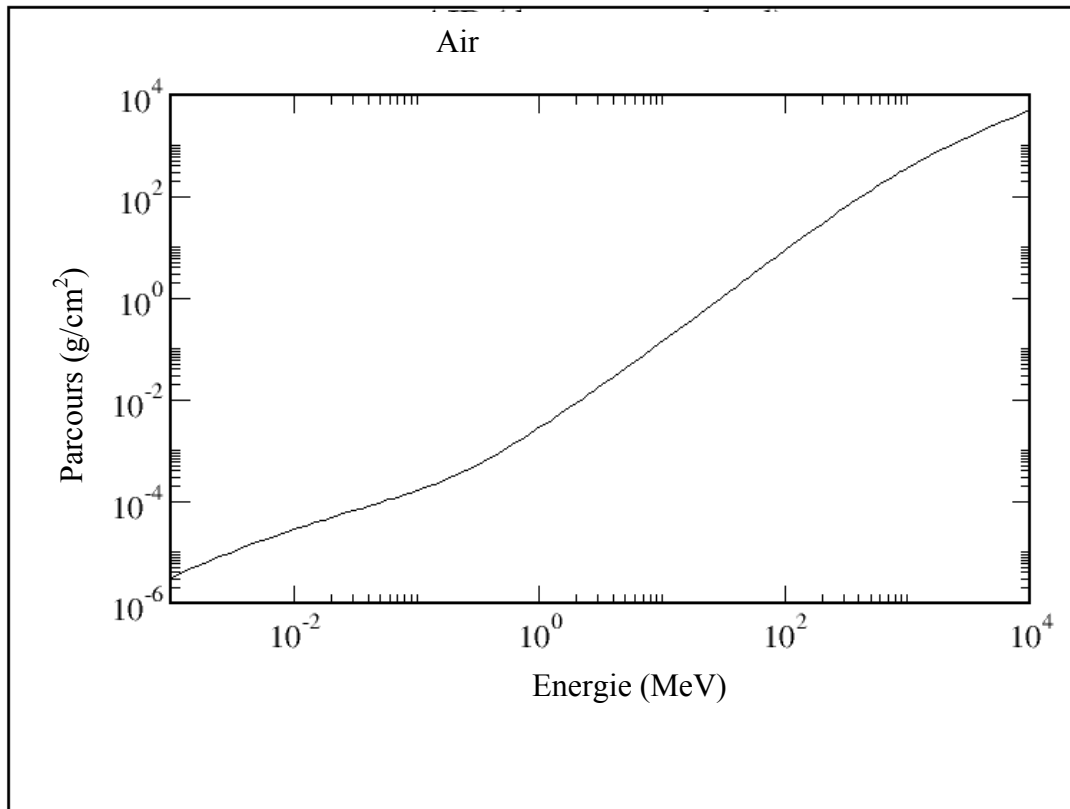


Figure I- 10 : Parcours projeté massique des protons dans l'air [PSTAR-08].

I.1.3- Phénomènes de fluorescence

I.1.3.1- Niveaux atomiques

Dans un atome, les électrons sont répartis sur des niveaux d'énergies bien définies en couches et sous-couches. Chaque électron est caractérisé par quatre nombres quantiques ($n, l, m, s = \pm 1/2$). Le principe d'exclusion de Pauli permet de prévoir le nombre maximum d'électrons ($N_{\max} = 2n^2$) que peut renfermer une couche électronique donnée. Le tableau I- 1 résume les différentes configurations électroniques, $j = l + s$ étant le moment angulaire total.

Le remplissage des divers états se fait de façon régulière depuis 1s jusqu'à 6d et au-delà ; on constate qu'à partir de l'état 3p, il y a un chevauchement des niveaux énergétiques. Le remplissage des sous-couches (règle de Klechkowski) suit l'ordre croissant des valeurs $(n + l)$. Lorsqu'il y a égalité, c'est la sous-couche interne correspondant à la valeur de n la plus basse qui se remplit en premier.

Couche	Sous- couche	n	l	j	Sous états
K	K	1	0	1/2	1s _{1/2}
L	L1	2	0	1/2	2s _{1/2}
	L2		1	1/2	2p _{1/2}
	L3			3/2	2p _{3/2}
M	M1	3	0	1/2	3s _{1/2}
	M2		1	1/2	3p _{1/2}
	M3			3/2	3p _{3/2}
	M4		2	3/2	3d _{3/2}
	M5			5/2	3d _{5/2}
N	N1	4	0	1/2	4s _{1/2}
	N2		1	1/2	4p _{1/2}
	N3			1/2	4p _{3/2}
	N4		2	3/2	4d _{3/2}
	N5			5/2	4d _{5/2}
	N6		3	5/2	4f _{5/2}
	N7			7/2	4f _{7/2}

Tableau I- 1 : Niveaux des transitions atomiques.

Les transitions entre niveaux atomiques correspondent à des énergies discrètes et le réarrangement en cascade se traduit par un spectre en énergie des photons émis constitué par une série de raies discontinue. Si un électron de la couche K est arraché et remplacé par un électron de la couche L, une raie appelée K_α est émise. Si l'électron qui arrive sur la couche K provient de la couche M, la raie correspondante est appelée K_β , K_γ si l'électron provient de la couche N et ainsi de suite. Si la vacance se trouve sur la couche L, les électrons en provenance des couches M, N, O, engendreront respectivement des raies L_α , L_β , L_γ . Pour différencier les rayons X provenant de ces sous-couches, les raies sont nommées $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$... La figure I-11 représente la nomenclature des différentes transitions électroniques.

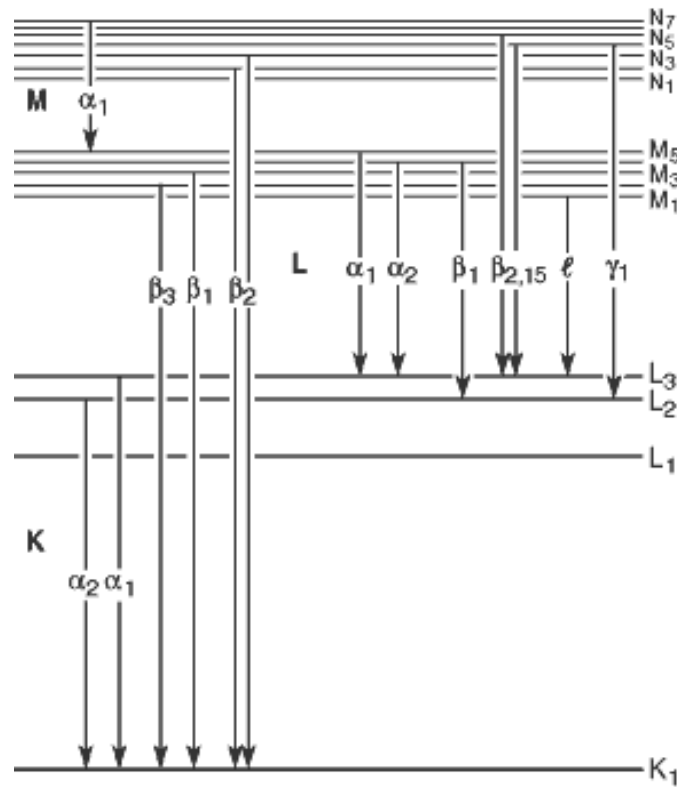


Figure I- 11 : Nomenclature des transitions électroniques [Bea-67].

Ce spectre de raies est dit « caractéristique » de l'atome du milieu dans lequel a lieu l'interaction. En effet, les énergies de liaison des électrons sur les couches électroniques sont différentes d'un atome à l'autre. Les énergies des rayons X, qui sont égales à la différence d'énergie entre les couches consécutives, sont également différentes d'un atome à l'autre et constituent ainsi une véritable signature de l'élément.

I.1.3.2- Fluorescence

La fluorescence, ou l'émission des rayonnements par un atome, se produit après l'interaction d'une particule avec l'atome, entraînant son excitation. Cela peut avoir lieu lors d'une interaction au cours de laquelle un atome reçoit une quantité d'énergie suffisante pour déplacer un électron de son état fondamental vers un état excité. Dans ce cas, l'atome dans un état excité va ensuite retrouver son état stable en revenant à sa configuration électronique initiale. Un électron d'une couche supérieure va descendre pour combler la place laissée vide par l'électron éjecté en émettant des radiations électromagnétiques d'une énergie équivalente à la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition.

Ces rayonnements sont appelés rayons X et leur énergie est $E_x = E_i - E_f$, où E_i et E_f sont respectivement les niveaux d'énergies initiale et finale de la transition (figure I- 12).

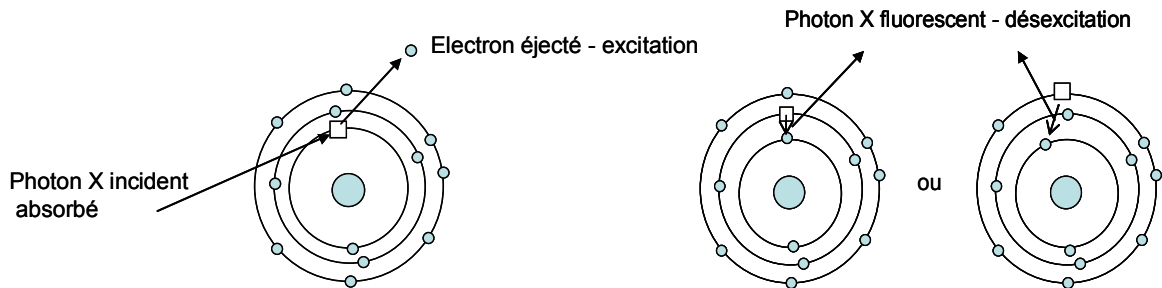


Figure I- 12 : Phénomènes d'excitation et de désexcitation de l'atome.

Les différentes transitions électroniques qui peuvent se produire se font des niveaux les plus hauts en énergie vers les niveaux les plus bas. Une lacune créée peut engendrer plusieurs transitions caractéristiques, ce qui définit le spectre d'émission de rayons X. A chaque transition permise correspond une probabilité de transition. Il y a plusieurs caractéristiques associées à ces transitions :

- du fait que les couches de valence sont constituées pour la plupart d'électrons situés à l'extérieur des couches impliquées dans les transitions correspondant aux rayons X détectés, l'énergie d'un rayon X est insensible à l'état chimique du matériau excité,
- comme le nombre de transitions possibles après une excitation est relativement faible, le spectre d'émission de rayons X sera relativement simple, ce qui facilite l'interprétation et l'analyse d'un spectre,
- vu leur énergie relativement élevée, les rayonnements de fluorescence permettent d'analyser plusieurs types de matériaux, puisque ces rayonnements peuvent traverser l'échantillon sans être totalement absorbés.

On peut distinguer deux types principaux de fluorescence :

Fluorescence primaire : La fluorescence primaire résulte directement de l'effet du rayonnement primaire incident sur l'élément considéré. Elle est la seule responsable des émissions de fluorescence X pour des échantillons d'éléments purs, ou lorsque

l'élément fluorescent est associé à d'autres éléments ayant des raies de fluorescence d'énergie plus élevée.

Fluorescence secondaire : La fluorescence d'un des éléments de l'échantillon excité par le faisceau incident peut, si elle est assez énergétique, jouer à son tour le rôle de faisceau incident "excitateur" sur un autre élément de l'échantillon, et ainsi provoquer une fluorescence secondaire. Ce dernier élément émettra une fluorescence qui sera la résultante de la fluorescence primaire due au faisceau incident et de la fluorescence secondaire due à l'un des autres éléments de l'échantillon. La fluorescence secondaire peut parfois atteindre jusqu'à 50% de l'émission totale. De façon générale, la fluorescence secondaire est associée à un élément de numéro atomique plus élevé que celui de l'élément fluorescent.

I.1.3.3- Effet Auger

Il s'agit d'un processus atomique interne de désexcitation qui réduit le nombre de rayons X de fluorescence produits lors de l'excitation d'un atome. Ce processus entre donc en compétition avec l'émission caractéristique de rayons X. En effet si le rayon X produit par une lacune dans la couche K a une énergie suffisante pour créer une lacune dans la couche L (figure I- 13), un rayon X caractéristique primaire est perdu en donnant naissance à un électron Auger qui va être éjecté. Cet effet se produit seulement dans les couches externes de l'atome (L, M, ...).

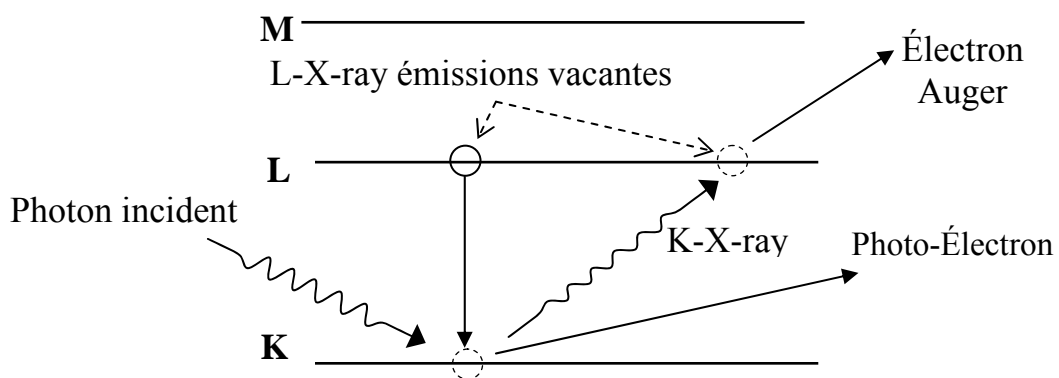


Figure I- 13 : Schéma représentatif de l'effet Auger.

I.1.3.4- Rendement de fluorescence

Une conséquence de l'effet Auger est que le nombre de rayons X émis est inférieur au nombre de lacunes créées. Les atomes légers ont plutôt tendance à émettre un électron Auger, alors que les atomes lourds émettront un photon X. La

probabilité qu'une lacune soit remplie via une transition radiative est appelée rendement de fluorescence. Pour les raies K, on note le rendement de fluorescence ω_K :

$$\omega_K = \frac{\sigma_K^X}{\sigma_K^I} \quad (\text{I- 30})$$

où σ_K^X est la section efficace de production de photons émis et σ_K^I la section efficace d'ionisation. La figure I- 14 représente la variation du rendement de fluorescence des couche K et L pour $5 < Z < 110$.

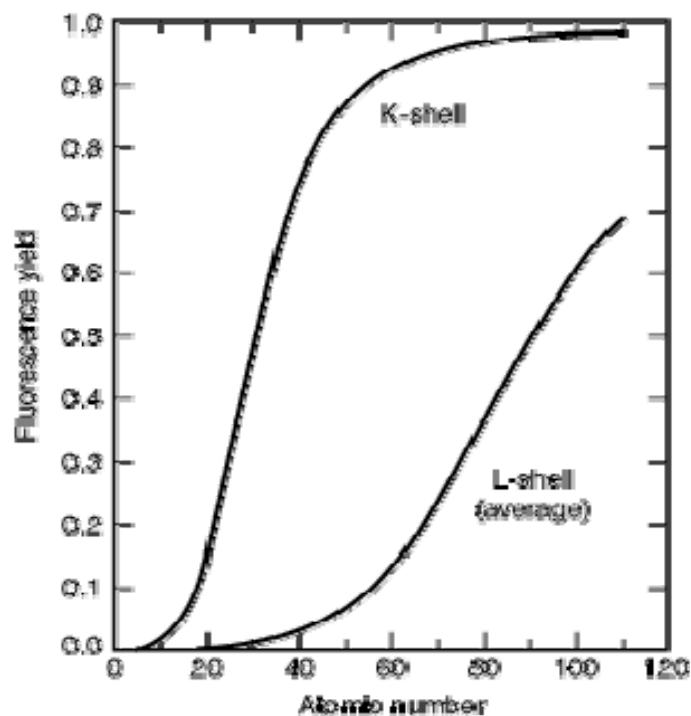


Figure I- 14 : Rendement de fluorescence en fonction de Z [Kra-79].

La définition du rendement de fluorescence pour les orbitales supérieures est plus compliquée car celles-ci sont composées de plusieurs sous-couches. De plus, des transitions de Coster-Kronig peuvent se produire. Ces transitions de désexcitation sont de type non radiatives et se déroulent entre les sous-couches d'une même couche. S'il n'existe pas de transitions de Coster-Kronig, le rendement de la sous-couche i de la couche s (s = K, L, M,...) est donné par :

$$\omega_{s_i} = \frac{\sigma_{s_i}^X}{\sigma_{s_i}^I} \quad (\text{I- 31})$$

Le rendement total ω_s de la couche s est donc donné par :

$$\omega_s = \sum_{i=1}^K N_{s_i} \omega_{s_i} \quad (\text{I-32})$$

où les N_{s_i} sont les sections efficaces d'ionisation relatives de la sous-couche i de la couche s :

$$N_{s_i} = \frac{\sigma_{s_i}^I}{\sum_i \sigma_{s_i}^I} \quad (\text{I- 33})$$

la somme des N_{s_i} étant égale à 1.

En présence de transitions de Coster-Kronig qui modifient la distribution des sous-couches ionisées en transférant l'ionisation d'une sous-couche à une autre moins énergétique, on peut calculer les rendements de fluorescence par :

$$\omega_s = \sum_{i=1}^K V_{s_i} \omega_{s_i} \quad (\text{I- 34})$$

où :

- V_{s_i} sont les sections efficaces d'ionisation relatives de la sous-couche i de la couche s, en incluant les ionisations provenant des transitions de Coster-Kronig. Leur somme est supérieure à 1 et elles sont égales à :

$$V_{s_1} = N_{s_1} \quad (\text{I- 35})$$

$$V_{s_2} = N_{s_2} + f_{12}^s N_{s_1} \quad (\text{I- 36})$$

$$V_{s_3} = N_{s_3} + f_{23}^s N_{s_2} + (f_{13}^s + f_{12}^s + f_{23}^s) N_{s_1} \quad (\text{I- 37})$$

- les f_{ij}^s étant les probabilités de transition de Coster-Kronig pour déplacer l'ionisation de la sous-couche i à la sous-couche j (figure I- 15).

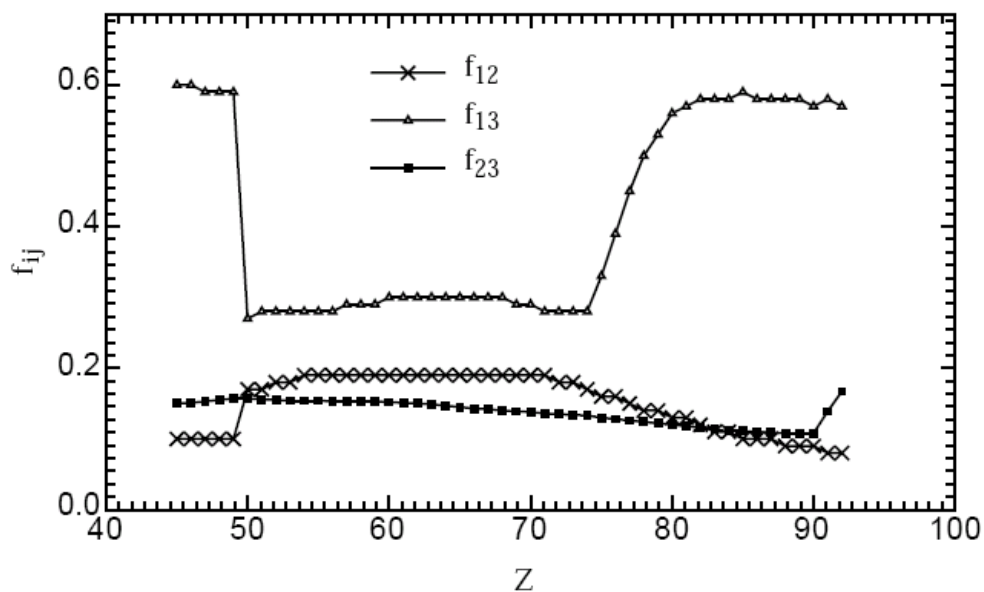


Figure I- 15 : Transitions de Coster-Kronig [Str-02].

I.2- Spectrométrie de fluorescence X

Le mode et la façon de produire les rayons X de fluorescence pour l'analyse multi-élémentaire comportent un certain nombre de faits et de considérations. Nous discuterons les différents aspects de ce type d'analyse. Dans l'application de l'analyse multi-élémentaire par fluorescence X, deux approches sont utilisées, la fluorescence induite par une source primaire de rayonnement électromagnétique (rayonnement gamma des éléments radioactifs et tubes à rayon X) et la fluorescence induite par un faisceau de particules chargées (électrons, protons, particules alpha, ions lourds). Ces techniques permettent l'analyse élémentaire, c'est-à-dire qu'on peut connaître la quantité de tel ou tel atome, mais on ne peut pas déterminer sous quelle forme chimique. L'analyse élémentaire est possible grâce à des spectres de rayons X. Dans le premier cas, on parle d'analyse XRF (X-Ray Fluorescence), dans le deuxième on parle d'analyse PIXE (Particle Induced X-Ray Emission). Nous rappelons ci-après les principes fondamentaux de ces deux types d'analyses.

I.2.1- Principe de la méthode XRF

Le principe de l'analyse est le suivant : on irradie l'échantillon à analyser par un faisceau de photons. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon émet des rayons X qui lui sont propres, c'est la fluorescence. Les spectres observés sont caractéristiques des éléments présents, et l'aire des pics permet de déterminer leur

quantité. Une description détaillée du dispositif expérimental pour l'analyse XRF sera présentée dans le chapitre 2. Cette technique présente plusieurs avantages :

- la XRF est applicable à des types d'échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères, verres, ...,
- les conditions de préparation des cibles ne sont pas contraignantes,
- la technique peut être non destructive.

I.2.1.1- Sources d'excitation en XRF

Dans les paragraphes précédents nous avons présenté les principes fondamentaux de l'émission par fluorescence X. Ici, nous abordons le choix du mode d'excitation. La meilleure analyse par un système XRF est liée au choix approprié du mode d'excitation. Le mode d'excitation peut être dicté par la nature de l'analyse, c'est-à-dire selon la composition de l'échantillon et les éléments à analyser. Il y a un certain nombre de facteurs à considérer, section efficace d'excitation, chevauchement des pics et effets de matrice. Dans le meilleur des cas, chaque élément devrait être analysé par l'intermédiaire des rayons X caractéristiques avec un minimum d'interférence et une grande efficacité de détection. En pratique, en spectrométrie de fluorescence X, on utilise comme moyens d'excitation :

- des éléments radioactifs, en utilisant le rayonnement gamma émis par leur décroissance pour exciter la cible,
- les tubes à rayons X dont l'émission de l'anticathode lors du bombardement électronique est utilisée pour exciter la cible.

Il existe cependant d'autres modes d'excitation comme le rayonnement synchrotron ou l'émission X induite par protons. Cependant, elles nécessitent des installations lourdes peu courantes aujourd'hui. Dans ce travail nous utiliserons des sources radioactives et un faisceau de protons.

Sources radioactives : L'une des propriétés des détecteurs à semi-conducteur réside dans leur grande efficacité de détection qui peut atteindre près de 100% sur une large gamme d'énergie de rayons X. Cette caractéristique permet d'employer des sources radioactives de faibles activités pour l'excitation, telles que celles qui sont couramment disponibles à partir d'isotopes radioactifs. Un certain nombre de désintégrations des noyaux radioactifs sont à l'origine de l'émission de photons. Il peut s'agir d'une émission d'origine nucléaire (rayonnement gamma), ou d'une

émission caractéristique de rayons X générés dans les atomes radioactifs comme un processus secondaire suite à une capture électronique. L'avantage de ce type d'excitation réside dans sa stabilité intrinsèque et ses rayonnements en nombre réduit, voire unique. Si le paramètre demi-vie d'un radio-isotope est assez long, l'activité peut être considérée comme constante au cours de la mesure. Dans le cas contraire, il est possible de tenir compte de la variation de l'activité de la source au cours du temps. Le tableau I- 2 présente les radio-isotopes adaptés pour la fluorescence X et leurs principales caractéristiques.

Sources	Demi-vie ($T_{1/2}$)	Émission		Modes
⁵⁵ Fe	2.73 ans	5.9 keV	Mn K X-rays	Capture électronique
¹⁰⁹ Cd	462.6 jours	22.1 keV 87.7 keV	Ag K X-rays γ -ray	Capture électronique
²⁴¹ Am	432.2 ans	59.54 keV 26.4 keV	γ -ray γ -ray	Désintégration alpha
⁵⁷ Co	271.8 jours	136 keV 122 keV 144 keV 6.4 keV	γ -ray γ -ray γ -ray Fe K X-rays	Capture électronique
¹⁵³ Gd	240.4 jours	103 keV 97 keV 70 keV 41 keV	γ -ray γ -ray γ -ray Eu K X-rays	Capture électronique
²³⁸ Pu	87.75 ans	12-17 keV	U L X-rays	Désintégration alpha

Tableau I- 2 : Principaux radio-isotopes employés pour la fluorescence X [Rol-73].

Le montage de ce type de systèmes de fluorescence X nécessite quelques considérations spécifiques. La distance échantillon-détecteur doit être faible pour assurer une efficacité de détection la plus élevée possible, l'utilisation d'un blindage autour de la source et du détecteur est nécessaire du point de vue de la sécurité mais aussi pour diminuer le fond qui est dû à la fois aux rayonnements venant directement de la source et aux rayonnements diffusés.

I.2.1.2- Section efficace de production des rayons X

La fluorescence d'une cible dépend de plusieurs paramètres. Supposons qu'elle contienne un élément x avec une concentration C_x , et qu'on excite l'échantillon avec un faisceau de rayonnements gamma d'énergie E et que l'on s'intéresse à la raie K_α de l'élément x dont les photons ont une énergie E_{K_α} . Si un photon et un atome x interagissent, la probabilité de l'effet photoélectrique est égale à r_i . Une fois l'atome ionisé, il y a une probabilité P_{K_α} pour que la transition K_α se produise. On définit la section efficace de production de la raie K_α de l'élément x en fonction des différents paramètres r_i , P_{K_α} et ω_{K_α} :

$$\sigma_{K_\alpha} = r_i P_{K_\alpha} \omega_{K_\alpha} \quad (\text{I- 38})$$

où ω_{K_α} est le rendement de fluorescence de la couche K_α .

I.2.1.3- Effet de matrice et bruit de fond

En fluorescence X, l'intensité d'une raie n'est pas toujours proportionnelle à la concentration de l'élément. Les autres atomes constituant l'échantillon modifient le signal par ce qu'on appelle « effet de matrice » qui englobe deux phénomènes :

l'absorption : le rayonnement émis par la source est absorbé par l'échantillon avant d'atteindre l'atome cible, et/ou les rayons X fluorescents sont absorbés par l'échantillon en ressortant,

la fluorescence secondaire, ou surexcitation : les rayons X fluorescents émis par un atome peuvent exciter des atomes de l'échantillon ; les atomes de la cible peuvent être excités par des rayons X venant des atomes de la cible elle-même en plus du rayonnement utilisé pour l'excitation primaire.

Dans une analyse XRF le bruit de fond du spectre provient essentiellement de deux phénomènes :

- la diffusion Rayleigh : l'échantillon se comporte comme une sorte de miroir qui renvoie le signal de la source vers le détecteur, sans modification d'énergie,
- l'effet Compton : le rayonnement de la source est diffusé par l'échantillon avec une perte d'énergie.

La diffusion Rayleigh est plus importante pour les échantillons « lourds » (c'est-à-dire comportant majoritairement des atomes de numéro atomique élevé) alors que la diffusion Compton est plus importante pour des échantillons « légers » (c'est-à-dire comportant majoritairement des atomes de numéro atomique faible).

I.2.2- Principe de la méthode PIXE

PIXE est l'acronyme de Particle Induced X-Ray Emission : la fluorescence d'un matériau cible est provoquée par le bombardement par des particules chargées. Ce mode d'excitation s'inscrit dans les méthodes d'analyse par faisceau d'ions. Le fait qu'il soit souvent considéré, par abus de langage, comme une méthode nucléaire est dû à l'utilisation des accélérateurs, équipements associés à la physique nucléaire pour produire des faisceaux de particules. Bien que divers types de projectiles puissent être utilisés en PIXE (protons, particules α , ions lourds), l'usage courant a privilégié le proton par rapport aux autres particules. On s'accorde généralement à situer la première utilisation du PIXE en tant que méthode au début des années 1970. Elle a connu depuis de nombreux développements techniques (faisceau extrait, microsonde protonique) et trouvé des champs d'applications très variés, parmi lesquels on peut citer les études environnementales, la géologie et la médecine, sans oublier l'histoire de l'art et l'archéologie.

Aujourd'hui, cette technique d'analyse est devenue une méthode de base lorsqu'il s'agit de déterminer la présence d'une espèce chimique élémentaire (information en Z) indépendamment de toute influence de son environnement chimique. Elle fournit une information quantitative en terme de masse par centimètre carré d'échantillon et permet l'analyse de traces en routine dans de nombreux domaines d'application : sciences de la vie et environnement, caractérisation physico-chimique des matériaux, archéométrie.

Les avantages plus particulièrement associés à l'émission X induite par particules chargées sont les suivants :

- une bonne sensibilité, en analyse de routine, sur la majeure partie du tableau périodique ($Z > 10$), avec une limite inférieure de détection relative pouvant atteindre 10^{-6} g/g et une limite en masse détectée de 10^{-6} g. Cette limite peut être optimisée sur une zone particulière du tableau périodique en choisissant l'énergie des particules incidentes et les raies X détectées (raies

K ou L). Dans ces conditions, cette valeur ne varie pas de plus d'un ordre de grandeur entre 10^{-5} et 10^{-6} g/g sur le domaine $15 < Z < 92$,

- l'identification des raies X est non ambiguë et les interférences spectrales généralement limitées aux pics d'empilement,
- l'analyse peut être non destructive,
- le couplage est possible avec d'autres techniques d'analyse par faisceaux d'ions, telles que la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS « Rutherford Backscattering Spectrometry »), l'analyse par réaction nucléaire (NRA, « Nuclear Reaction Analysis ») et (PIGE « Proton Induced γ -Ray Emission. »), qui peuvent apporter, lors d'une même manipulation, des informations complémentaires,
- le peu d'influence de la matrice sur l'analyse PIXE peut cependant être interprété comme une limitation. En effet, aucun renseignement sur l'environnement chimique de l'élément détecté (spéciation) n'est accessible, pas plus que d'information isotopique. Une limitation de cette technique vient des dommages éventuels occasionnés par le dépôt d'énergie des ions de plusieurs MeV dans l'échantillon. Ce problème est particulièrement aigu en microfaisceau où le volume d'interaction ne dépasse pas quelques μm^3 .

I.2.2.1- Production des rayons X

Par analogie avec la section efficace totale de production de rayons X pour la méthode XRF, on peut définir la section efficace de production σ_p d'une raie par la relation :

$$\sigma_p = \sigma_i \omega I \quad (\text{I- 39})$$

avec σ_i la section efficace d'ionisation, ω le rendement de fluorescence de la couche impliquée et I l'intensité relative d'émission de la raie considérée.

Merzbacher et Lewis [Mer-58] ont tracé cette section efficace pour des protons, à partir des calculs reposant sur le modèle PWBA (Plane Wave Born Approximation) en fonction de l'énergie incidente E_1 pour des protons ($Z_1=1$) et pour différents éléments émetteurs de rayons X de numéro atomique Z_2 .

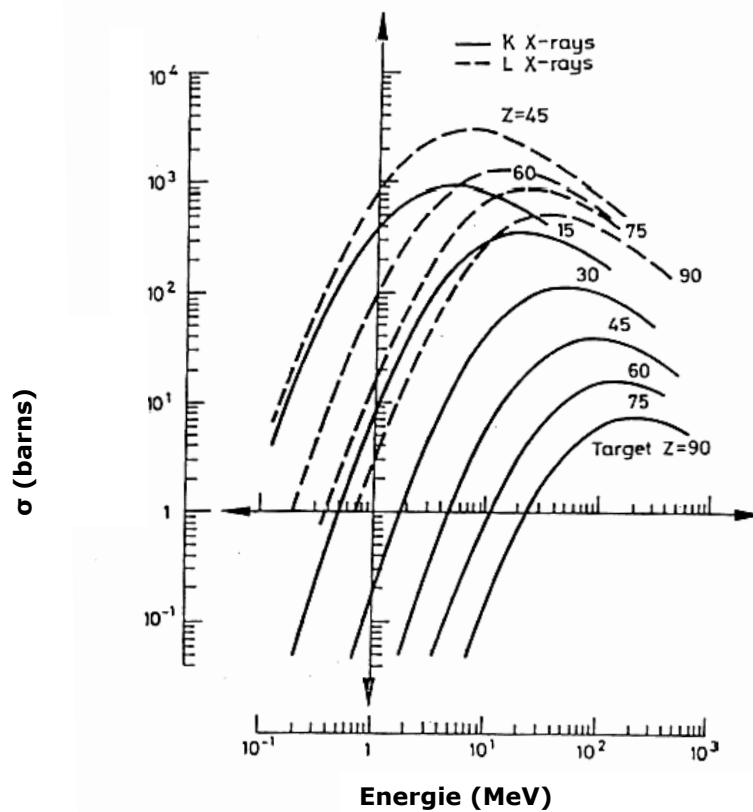


Figure I- 16 : Variation de la section efficace de production des rayons X en fonction de l'énergie du proton incident pour des cibles de numéro atomique Z [Hei-86].

Sur la figure I- 16, on peut noter que :

- pour une énergie fixe, σ diminue quand Z_2 augmente,
- à Z_2 donné, σ augmente avec E , passe par un maximum puis diminue. L'énergie correspondant au maximum est d'autant plus élevée que Z_2 est grand.

Pour des projectiles plus lourds que des protons et $Z_1/Z_2 < 1$, σ_p est de la forme :

$$\sigma_{\text{projectile}} = P(Z_1)^2 \left(\frac{E}{A_1} \right)^2 \quad (\text{I- 40})$$

où Z_1 est le numéro atomique du projectile, E/A_1 est l'énergie par nucléon du projectile et P dépend de l'atome cible. La dépendance de σ_p en $(E/A_1)^2$ explique l'utilisation préférentielle de projectiles légers (protons plutôt que particules α), les protons nécessitant une énergie quatre fois moins élevée pour une section efficace

équivalente. Pour des projectiles lourds ($Z_1 > 6$ et $Z_1/Z_2 \sim 1$), les mécanismes d'ionisation sont plus complexes. De ce fait, les applications analytiques sont plus délicates [Hei-86].

La figure I- 16 peut être mise en parallèle avec une représentation des limites de détection de la méthode PIXE dans un diagramme (Z , E) (figure I- 17) : la zone de sensibilité maximale se déplace vers les numéros atomiques élevés lorsque E augmente. Cette zone recouvre plus particulièrement les régions d'excitation des couches K (pour $20 < Z < 35$) et des couches L (pour $75 < Z < 85$). Par contre, les éléments relativement lourds tels le Baryum ($Z=56$) et les terres rares sont défavorisés. Pour doser ces éléments, il est souvent utile de faire appel à une autre méthode d'analyse, comme l'activation neutronique ou la fluorescence X induite par le radio-isotope ^{241}Am . Pour cette dernière, l'effet de la section efficace nettement plus élevée, comme le montre la figure I- 18, est contrebalancé par le faible flux des sources disponibles commercialement. A cet inconvénient s'ajoute le fait que les terres rares sont en général présentes en très faibles concentrations, ce qui nécessite des durées d'acquisition des spectres plus importantes.

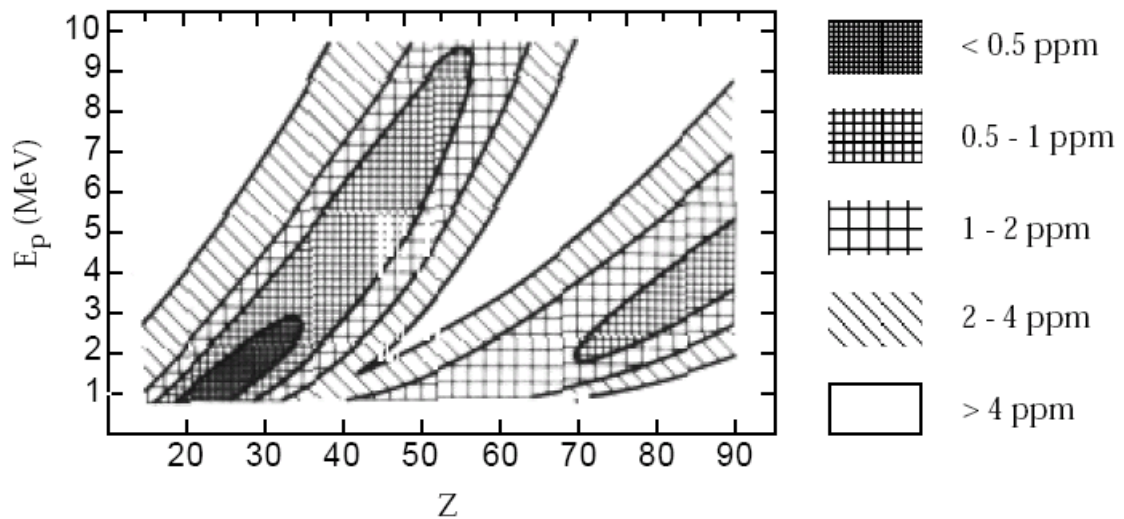


Figure I- 17 : Limite de détection en fonction de l'énergie incidente des protons et du numéro atomique des éléments analysés [Joh-76].

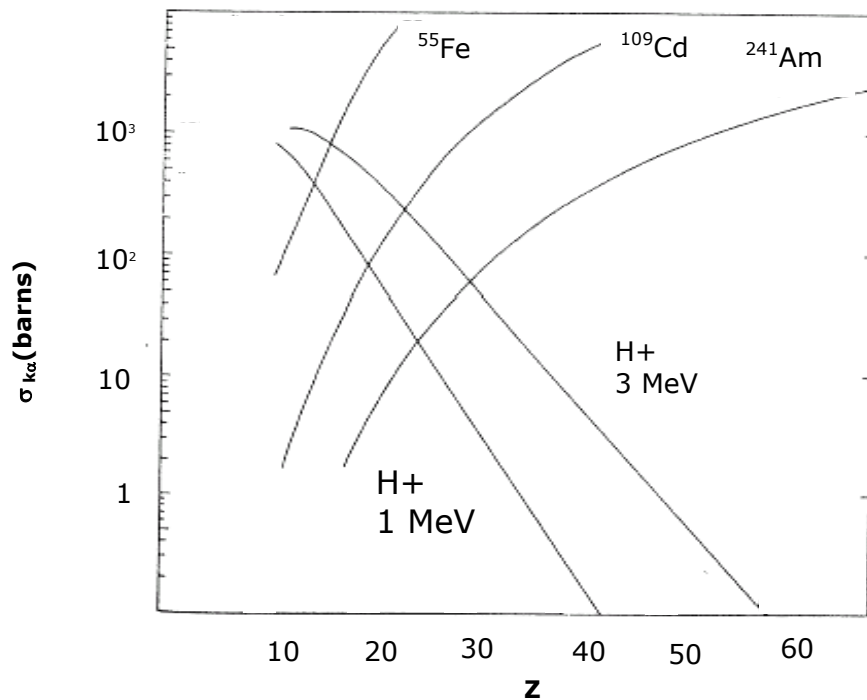


Figure I- 18 : Variation de la section efficace de production des rayons X en fonction du numéro atomique Z pour des irradiations avec des faisceaux de protons d'énergie 1 et 3 MeV et avec des sources radioactives de ^{55}Fe , ^{109}Cd et ^{241}Am [Hei-78].

I.2.2.2- Bruit de fond

La sensibilité de la méthode d'analyse par rayons X ne dépend pas uniquement de la section efficace : elle fait également intervenir l'efficacité de détection, la composition en éléments majeurs de l'échantillon et les différentes sources de bruit de fond. Deux composantes du bruit de fond sont liées à l'interaction des protons avec la matière :

- les réactions nucléaires, en général négligeables à faible énergie de protons (section efficace de l'ordre du millibarn), soit un facteur d'environ 10^{-3} par rapport au PIXE. Elles peuvent néanmoins produire des rayons γ dont la diffusion Compton est une source de bruit de fond de haute énergie dans les spectres de rayons X.
- Lorsqu'une particule chargée passe à proximité du noyau d'un atome de la cible, sa trajectoire est déviée, ce qui entraîne une perte d'énergie cinétique émise sous la forme d'un rayonnement électromagnétique dit de freinage, ou bremsstrahlung, qui est produit par des particules chargées lorsque leur

direction ou leur vitesse varie. En PIXE, la contribution essentielle du rayonnement de freinage provient d'électrons secondaires ralentis dans la cible. La dépendance de cet effet en $1/m^2$ (où m est la masse de la particule accélérée) confère un net avantage à l'excitation en PIXE par des protons plutôt que par des électrons. Comme il apparaît sur la figure I- 19, le bruit de fond généré se situe surtout aux basses énergies.

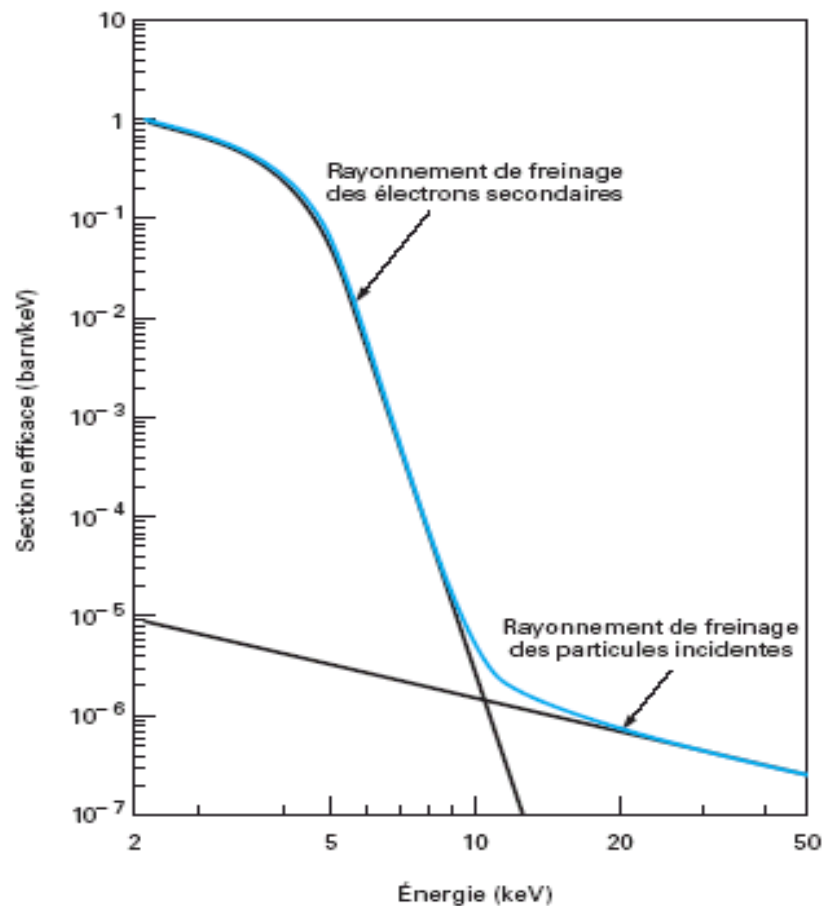


Figure I- 19 : Section efficace d'émission des différentes composantes du rayonnement de freinage en fonction de l'énergie. La somme des sections efficaces est représentée par la couleur bleue [Fol-74].

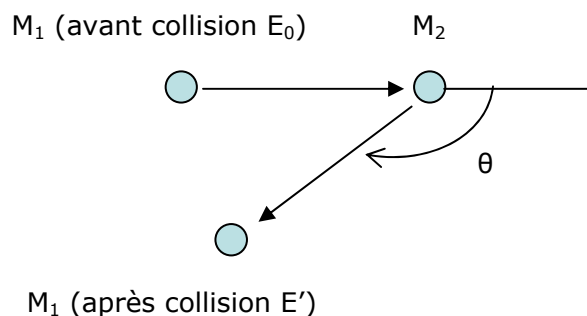
I.3- Analyse par rétrodiffusion de particules chargées RBS

L'analyse PIXE peut être corrélée avec l'analyse par rétrodiffusion de particules chargées (RBS), notamment pour s'affranchir de la mesure du courant de faisceau. Ici nous faisons un rappel des principaux concepts de la technique de rétro-diffusion des particules chargées (RBS).

La technique RBS est basée sur quatre concepts physiques [Str-02]. Chacun d'entre eux est à l'origine de la particularité ou de la limitation de cette technique. Ces concepts sont :

- la collision élastique projectile / atome cible, qui conduit à la notion du facteur cinématique et à celle de séparation en masse,
- la notion de probabilité d'un tel événement (section efficace), qui permet d'envisager une analyse quantitative,
- la perte d'énergie du projectile dans la cible qui conduit à une possibilité d'analyse en profondeur dans l'échantillon,
- la dispersion statistique de l'énergie perdue qui constitue une limitation physique à la résolution en masse ou en profondeur.

a) Facteur cinématique : $E' = K E_0$



$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{I- 41})$$

où:

- E_0 est l'énergie incidente et E' l'énergie diffusée,
- K est le facteur cinématique,
- M_1 est la masse de la particule incidente et M_2 la masse des particules de la cible,
- θ est l'angle de rétrodiffusion.

b) Section efficace :

$$\sigma_R(\theta, E_0) \approx 0.02074 \left(\frac{Z_1 Z_2}{4E_0} \right)^2 \left[\sin^4 \left(\frac{\theta}{2} \right) - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \right] \quad (\text{I- 42})$$

avec :

- E_0 en MeV et σ_R en barn / stéradian dans le cas où $M_2 \gg M_1$.
- Z_1 et Z_2 respectivement les numéros atomiques du projectile et de l'atome cible.

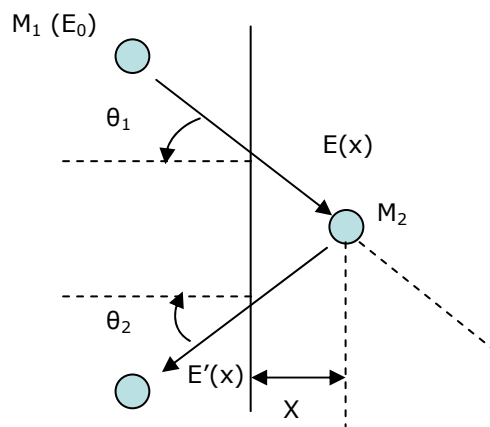
D'après la formule I- 42 nous constatons que :

σ_R dépend du carré du numéro atomique du projectile, il est donc nécessaire d'utiliser des projectiles lourds. Cependant il faut éviter de dégrader les détecteurs et / ou la cible analysée. En pratique, les particules les plus utilisées sont les protons et les hélions.

σ_R suit aussi une loi en Z_2^2 , donc l'analyse RBS est bien plus sensible pour les éléments les plus lourds.

σ_R varie en $1/E_0^2$, ce qui incite à travailler à basse énergie.

c) Pertes d'énergie et analyse en profondeur :



D'après le schéma ci-dessus, différentes quantités dépendant de la profondeur x sont définies :

- énergie avant collision :

$$E(x) = E_0 - \int_0^{x/\cos\theta_1} \left| \frac{dE}{dX} \right| dX \quad \text{où } \frac{dE}{dX} \text{ est le pouvoir d'arrêt}$$

- énergie juste après la collision :

$$E'(x) = K E(x)$$

- énergie à la sortie de l'échantillon :

$$E''(x) = E'(x) - \int_0^{x/\cos\theta_1} \left| \frac{dE}{dX} \right| dX \quad (\text{I- 43})$$

En fait, dans une analyse RBS, on mesure la différence d'énergie $\Delta E = KE_0 - E''$ entre une particule rétrodiffusée à la surface (d'énergie KE_0) et une autre rétrodiffusée à la profondeur x (d'énergie E'').

Avec l'approximation de surface qui consiste à prendre, avant le choc, le pouvoir d'arrêt à l'énergie E_0 et après le choc, le pouvoir d'arrêt à l'énergie KE_0 , on a simplement :

$$\Delta E = Sx = N\epsilon x$$

où

- N est le nombre d'atomes /cm³

- S est donné par la relation

$$S = \frac{K}{\cos\theta_1} \left| \frac{dE}{dX} \right|_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left| \frac{dE}{dX} \right|_{KE_0} \quad (\text{I- 44})$$

- ϵ est en unité de section efficace d'arrêt (unité 10⁻¹⁵ eV.cm² / atome).

d) Résolution en profondeur :

La résolution en profondeur δ_x est liée à la résolution en énergie δE et à la

$$\text{perte d'énergie par : } \delta_x = \frac{\delta E}{S}$$

Dans δE sont incluses toutes les sources de dispersion en énergie : la résolution du détecteur, la dispersion géométrique du faisceau, la dispersion en énergie avec la profondeur analysée.

En considérant que ces dispersions sont décrites par des lois gaussiennes, elles s'additionnent de façon quadratique. On constate donc qu'il existe trois façons d'améliorer la résolution en profondeur :

- améliorer la résolution en énergie des détecteurs,
- augmenter le pouvoir d'arrêt des projectiles (plus faible énergie, ions plus lourds),
- augmenter les angles θ_1 et θ_2 .

Chapitre II
Etude expérimentale
de la fonction de réponse d'un détecteur Si(Li)

L'utilisation de détecteurs à semi-conducteurs pour la détermination quantitative de la composition élémentaire des échantillons environnementaux est fondée sur la mesure des rayons X ou gamma caractéristiques émis par les éléments contenus dans ces échantillons. Cela ne demeure possible que lorsque la fonction de réponse ou l'efficacité intrinsèque en fonction de l'énergie d'un tel détecteur est connue. Ce chapitre traite l'efficacité intrinsèque d'un détecteur silicium dopé au lithium Si(Li) pour détecter des rayons X.

Dans le but de caractériser la fonction de réponse du détecteur Si(Li), la courbe d'efficacité en fonction de l'énergie a été déterminée expérimentalement par trois techniques :

- i) en analysant les spectres de désexcitation des raies K et L de quatre sources radioactives calibrées en activité ^{55}Fe , ^{133}Ba , ^{137}Cs et ^{241}Am ,
- ii) par mesures XRF en analysant des spectres de rayons X obtenus à l'aide de cibles d'éléments purs Ti, Ni, Fe, Ta, Au, Ag, Pb et Sn. La source d'excitation utilisée ici est une source d' ^{241}Am .
- iii) par mesures PIXE en bombardant par des protons de 2 MeV des cibles minces élaborées au laboratoire par nébulisation.

Les résultats expérimentaux obtenus par les deux premières techniques ont été comparés aux résultats de simulations obtenus avec les codes Monte Carlo MCNP4C et GEANT4.

II.1- Mesures avec des sources radioactives

II.1.1 - Diode semi-conducteur

Dans une diode (détecteur) semi-conducteur tel qu'un cristal de silicium, les électrons des couches externes des atomes se répartissent dans deux bandes d'énergie. La bande ayant l'énergie la plus basse est la bande de valence, l'autre est la bande de conduction. Ces deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite qui pour le silicium est de l'ordre de 0.75 eV. À $T = 0\text{K}$, la bande de valence est complètement remplie et la bande de conduction est vide. Dans cette configuration, le silicium ne conduit pas le courant puisque des bandes pleines (ou vides) n'autorisent aucun transport d'électron. Si la température augmente et que l'agitation thermique est suffisante pour conférer à un électron une énergie de 0.75 eV, celui-ci peut passer dans la bande de conduction en laissant derrière lui un trou. Un électron dans la bande de conduction peu peuplée est libre de se déplacer. Le trou créé dans la bande de valence peut également se déplacer. Un électron va

combler le trou, laissant derrière lui un autre trou et ainsi le courant se propage. Ce déplacement électron-trou produit un courant qui peut être mesuré en appliquant une différence de potentiel aux bornes du cristal (figure II-1).

Quand un rayonnement ionisant traverse la zone dépeuplée, il crée de nombreuses paires constituées par un électron libre qui migre vers la bande de conduction et par un trou positif qui est comblé par un autre électron. La quantité de charge recueillie aux bornes de la jonction du cristal est proportionnelle à l'énergie transférée par les rayonnements incidents.

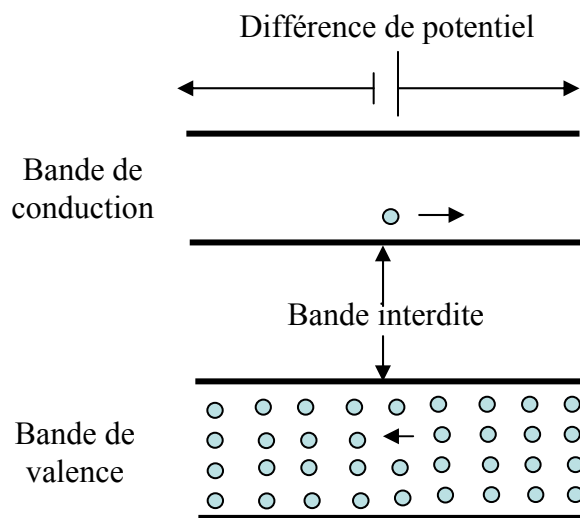


Figure II- 1 : Schéma des bandes d'un semi-conducteur.

Dans un détecteur au silicium, on abaisse la température pour réduire l'agitation thermique. L'intensité du courant mesuré est proportionnelle à l'énergie du rayon X absorbé. En accumulant un spectre, on observe un pic associé à chaque énergie de rayon X incident sur le cristal. L'intensité relative des pics est donc proportionnelle au nombre de rayons X incidents à cette énergie. Toutefois la section efficace d'absorption de rayons X par le silicium décroît avec l'augmentation de l'énergie des photons, la probabilité de détecter un rayon X diminue lorsque son énergie augmente. Ceci nous amène à déterminer l'efficacité du détecteur en fonction de l'énergie.

II.1.2 - Dispositif expérimental

Dans cette partie, nous présentons brièvement les manipulations réalisées. Quatre étalons radioactifs «ponctuels», ^{55}Fe , ^{133}Ba , ^{137}Cs et ^{241}Am dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II- 1, ont été utilisés. Les sources ponctuelles sont scellées à l'intérieur d'un support en plexiglas de forme

rectangulaire (1,10 cm x 2,35 cm) d'épaisseur 2,4 mm. La figure II- 2 montre un schéma synoptique du montage expérimental.

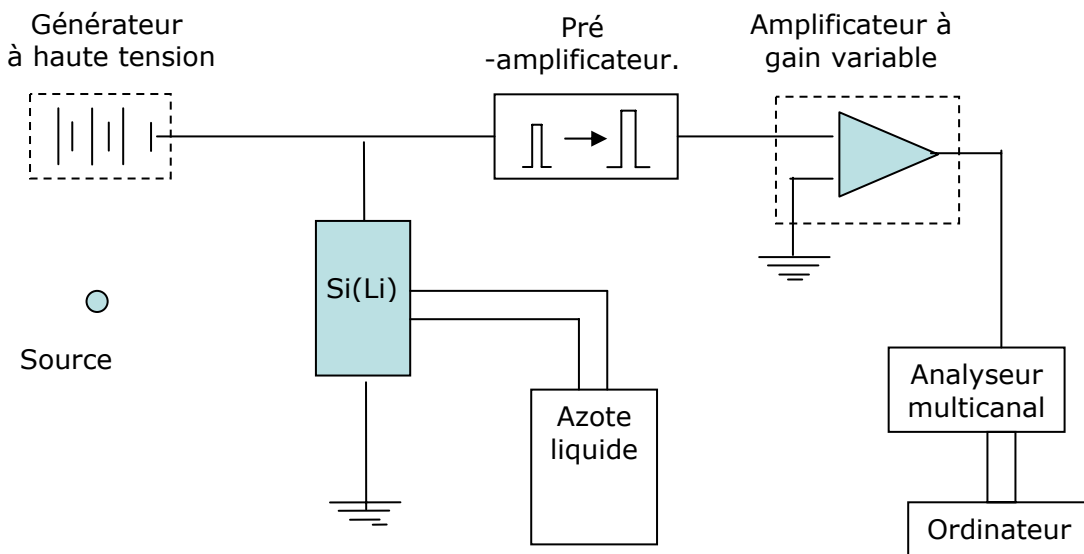


Figure II- 2 : Schéma synoptique du montage expérimental.

Dans ce montage nous utilisons :

- un générateur de tension servant à appliquer une haute tension sur le détecteur (dans notre cas égale à 500 V)
- un système de refroidissement par azote liquide abaissant la température du cristal à 77 K pour diminuer son bruit de fond intrinsèque.

Les sources radioactives sont placées à une distance de 6 cm. Elles sont alignées dans l'axe de la fenêtre d'entrée du détecteur.

Lors de l'irradiation, les impulsions de tension engendrées par les rayons X sont préamplifiées puis amplifiées pour que l'analyseur multicanal puisse les enregistrer. L'analyseur enregistre les impulsions sur 2048 canaux en fonction de leur amplitude. Chaque amplitude est proportionnelle à l'énergie cédée par le photon X dans le détecteur. L'ordinateur comptabilise et mémorise le nombre de coups associés à chaque canal et en fournit une représentation graphique. Nous pouvons donc observer les spectres de rayons X et obtenir le nombre de coups constituant chaque pic spectral. Dans ce travail, l'acquisition des spectres est réalisée par le logiciel Genie-2000[Gen-02].

Avant d'effectuer les analyses des spectres de rayons x obtenus, nous avons établi une courbe d'étalonnage canal-énergie. Par la suite, cette courbe nous a permis de

calculer l'énergie correspondant à chaque raie. Par souci d'obtenir des statistiques fiables, l'aire minimum des raies était de 10000 coups. Cela s'est avéré nécessaire pour réduire l'erreur statistique, presque nulle dans ce cas.

Sources	Activité (kBq)	Energie (keV)	Intensité d'émission (%)
$^{241}\text{Am}^{\text{a,d}}$	422 (21)	11.87 12.24 13.18 13.76 13.95 15.86 16.11 16.79 16.84 17.06 17.40 17.75 17.99 18.58 18.76 20.10 20.78 21.10 21.30 21.49 22.12 22.40 26.34 59.54	0.837 (9) 0.0260 (5) 0.0199 (5) 1.398 (15) 11.60 (12) 0.404 (5) 0.248 (3) 0.339 (4) 2.451 (26) 1.736 (18) 0.594 (6) 11.83 (12) 1.310 (13) 0.054 (1) 0.047 (1) 0.087 (1) 2.94 (3) 0.467 (5) 0.520 (6) 0.567 (6) 0.173 (2) 0.069 (1) 2.40 (2) 35.78 (4)
$^{55}\text{Fe}^{\text{b}}$	(1.20 (0.11)) 10^6	5.89 5.90 6.51	8.45 (4) 16.57 (8) 3.40 (10)
$^{137}\text{Cs}^{\text{c}}$	188 (8)	31.82 32.19 36.45	1.95 (5) 3.59 (8) 1.055 (15)
$^{133}\text{Ba}^{\text{d}}$	44.6 (2.2)	30.63 30.97 35.10 35.90	34.0 (6) 62.8 (11) 18.2 (3) 4.6 (19)

Tableau II- 1 : Caractéristiques des sources radioactives ^{241}Am , ^{55}Fe , ^{133}Ba et ^{137}Cs (a : [Lép-08], b : [Bé-07], c : [Hel-07], d : [Che-07]).

II.1.3 - Spectres de désexcitation de rayons X et de rayons γ

Les spectres obtenus des quatre sources radioactives placées à 6 cm du détecteur sont présentés sur les figures II- 3, II- 4, II- 5 et II- 6.

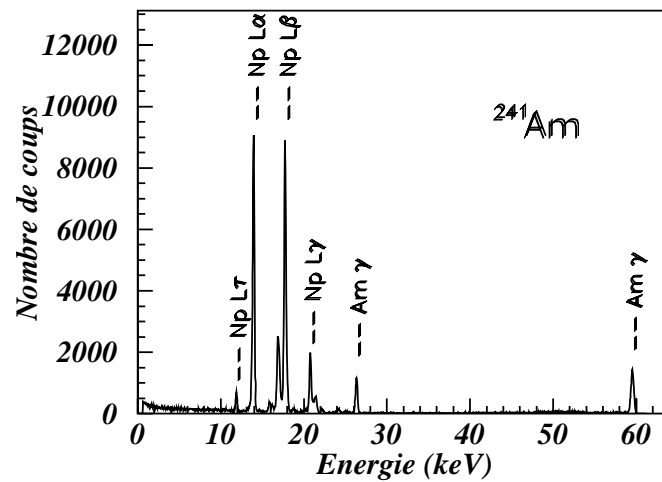


Figure II- 3 : Spectre de désexcitation pour la source ^{241}Am .

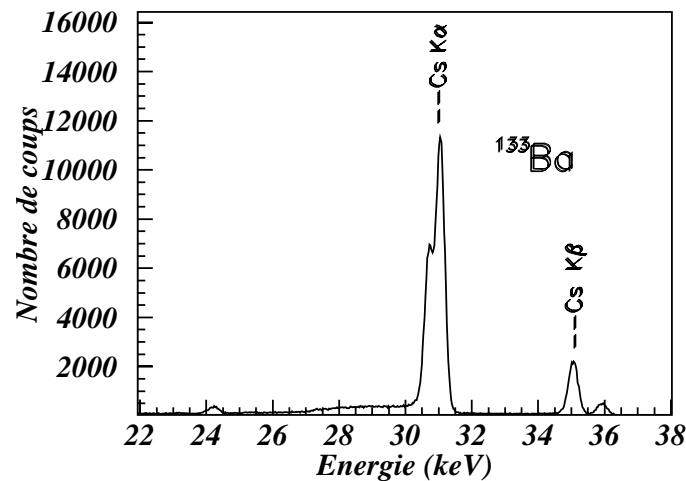


Figure II- 4 : Spectre de désexcitation pour la source ^{137}Cs .

L' ^{241}Am est un noyau instable qui émet une particule α au premier état excité du neptunium $^{237}\text{Np}^*$ qui à son tour décroît par conversion interne (le plus souvent en éjectant un électron de la couche K) qui est suivi par une émission de rayon X du noyau de ^{237}Np , qui apparaît sur le spectre d' ^{241}Am .

La source ^{137}Cs est émettrice β^- et les sources ^{133}Ba et ^{55}Fe se désexcitent par capture électronique. Elles donnent respectivement ^{137}Ba , ^{133}Cs et ^{55}Mn et le réarrangement électronique à l'intérieur de ces atomes engendre l'émission des rayons X qui apparaissent sur les spectres.

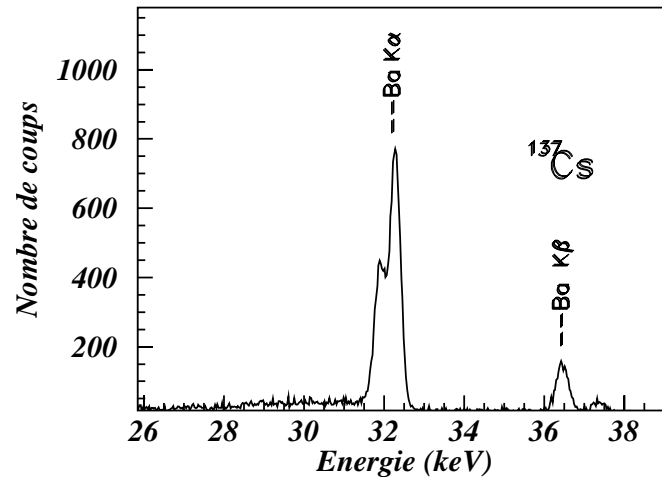


Figure II- 5 : Spectre de désexcitation pour la source ^{133}Ba .

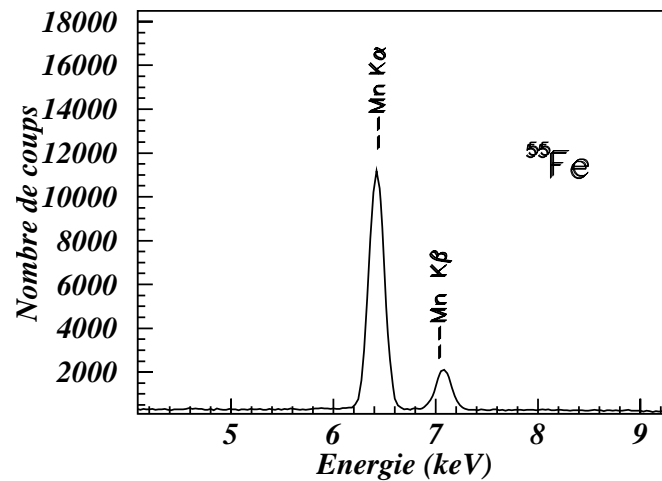


Figure II- 6 : Spectre de désexcitation pour la source ^{55}Fe .

La déconvolution des spectres expérimentaux obtenus pour la détermination du nombre N de coups dans chaque pic a été effectuée par le logiciel Gf3 [Rad-00].

II.1.4 - Détermination de l'efficacité du détecteur Si(Li)

L'efficacité expérimentale d'un détecteur tel que le Si(Li) est donnée par les formules suivantes :

$$\varepsilon(E) = \frac{N}{A \cdot t \cdot I \cdot T(E) \cdot \exp(-\mu_{\text{air}} d_{\text{air}}) \cdot \frac{\Omega}{4\pi}} \quad (\text{II- 1})$$

$$T(E) = \exp \left[- \frac{\mu_{\text{Be}} d_{\text{Be}} + \mu_{\text{Si}} d_{\text{Si(p)}} + \mu_{\text{con}} d_{\text{con}}}{\sin \phi} \right] \quad (\text{II- 2})$$

- $T(E)$ représente la transmission des photons incidents dans les filtres : la fenêtre de béryllium du capot du détecteur ($d_{\text{Be}} = 25 \mu\text{m}$), la couche passive de la diode de silicium ($d_{\text{Si(p)}} = 0.2 \mu\text{m}$) et la couche de contact en or ($d_{\text{con}} = 0.3 \mu\text{m}$).

- N est le nombre de coups dans le pic, A et I sont respectivement l'activité de la source et le pourcentage d'émission pour une transition donnée, t est le temps de comptage, Ω est l'angle solide intercepté par le détecteur et le terme exponentiel représente la transmission de l'air avec une épaisseur $d_{\text{air}} = 6 \text{ cm}$.

- μ_{Be} , μ_{con} , μ_{Si} et μ_{air} sont respectivement les coefficients d'atténuation massique des rayonnements X incidents et ϕ est l'angle d'incidence des photons sur la diode. Les coefficients d'atténuation pour les différentes énergies ont été calculés par le programme XMUDAT [Pho-98].

L'efficacité intrinsèque du détecteur semi-conducteur peut être approximativement exprimée à l'aide de l'équation [Han-73] :

$$\varepsilon_{\text{cal}}(E) = T(E)A(E)[1 - P_{\text{esc}}(E)] \quad (\text{II- 3})$$

avec

$$A(E) = \left[1 - \exp \left(- \frac{\mu_{\text{Si}} d_{\text{Si}}}{\sin \phi} \right) \right] \quad (\text{II- 4})$$

où $T(E)$ représente la transmission des filtres définis plus haut, $A(E)$ décrit l'absorption des photons incidents dans le volume sensible du détecteur, μ_{Si} est le coefficient d'atténuation massique de la couche active de silicium et $P_{\text{esc}}(E)$ est la probabilité d'échappement des raies K et L de l'intérieur du silicium.

L'efficacité intrinsèque ε_{int} a été calculée pour les différentes énergies des pics représentés sur les figures II- 3 à II- 6.

Source	Energie (keV)	ε	Source	Energie (keV)	E
^{241}Am	11.87	0.866 (0.070)	^{55}Fe	5.89	0.481 (0.039)
	13.95	0.953 (0.077)		5.90	0.481 (0.039)
	16.84	0.984 (0.079)		6.51	0.679 (0.055)
	17.06	0.935 (0.077)	^{133}Ba	30.63	0.550 (0.044)
	17.75	0.958 (0.077)		30.97	0.517 (0.042)
	17.99	0.914 (0.074)		35.10	0.376 (0.030)
	20.78	0.888 (0.071)		35.90	0.346 (0.028)
	21.10	0.807 (0.065)	^{137}Cs	31.82	0.508 (0.041)
	21.30	0.761 (0.061)		32.19	0.514 (0.041)
	21.49	0.902 (0.073)		32.19	0.514 (0.042)
	26.34	0.688 (0.055)		36.45	0.367 (0.030)
	59.54	0.092 (0.008)			

Tableau II- 2 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) déterminée à partir des sources radioactives.

Les erreurs sont calculées à partir des incertitudes sur les paramètres suivants : le nombre N de coups dans le pic, l'activité A de la source, l'intensité d'émission I et l'angle solide Ω .

La figure II- 7 montre la comparaison des efficacités calculées à partir de l'expression II- 3 (courbe continue) et expérimentales obtenues à partir de l'équation II- 1 pour sources radioactives (points).

On constate un bon accord entre les résultats expérimentaux et la courbe d'efficacité théorique. Cet accord montre que nous avons bien estimé l'ensemble des paramètres de l'équation II- 1, surtout le paramètre géométrique $\Omega/4\pi$.

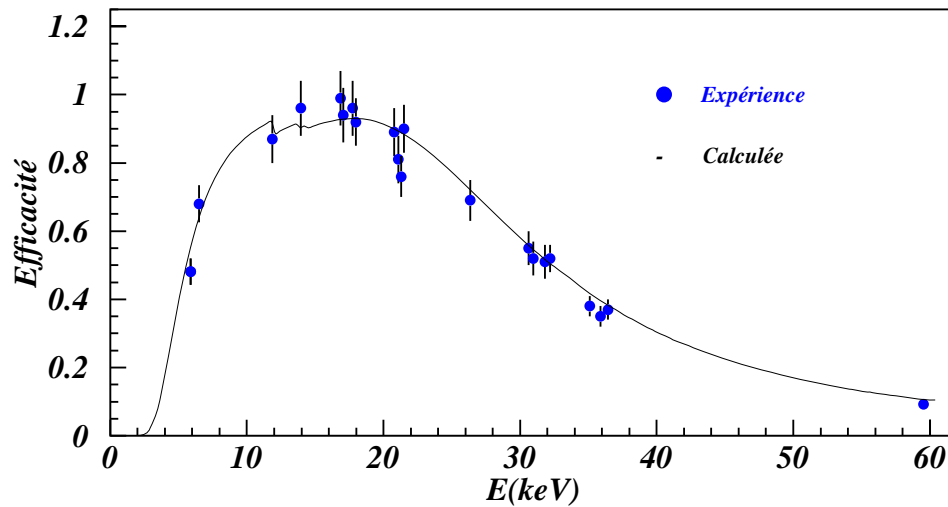


Figure II- 7 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie des rayonnements des sources radioactives.

II.2- Mesures par XRF

II.2.1- Dispositif expérimental

La technique d'analyse par fluorescence X comprend trois parties principales (figure II- 8) :

- une source d'excitation,
- une cible qui émet des rayons X,
- un système de détection comprenant un détecteur Si(Li) et une chaîne électronique avec analyseur multicanal permettant l'identification des raies spectrales.

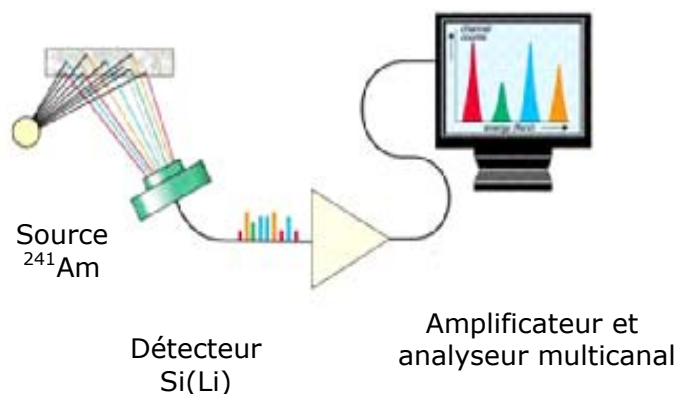


Figure II- 8 : Principe de l'analyse XRF.

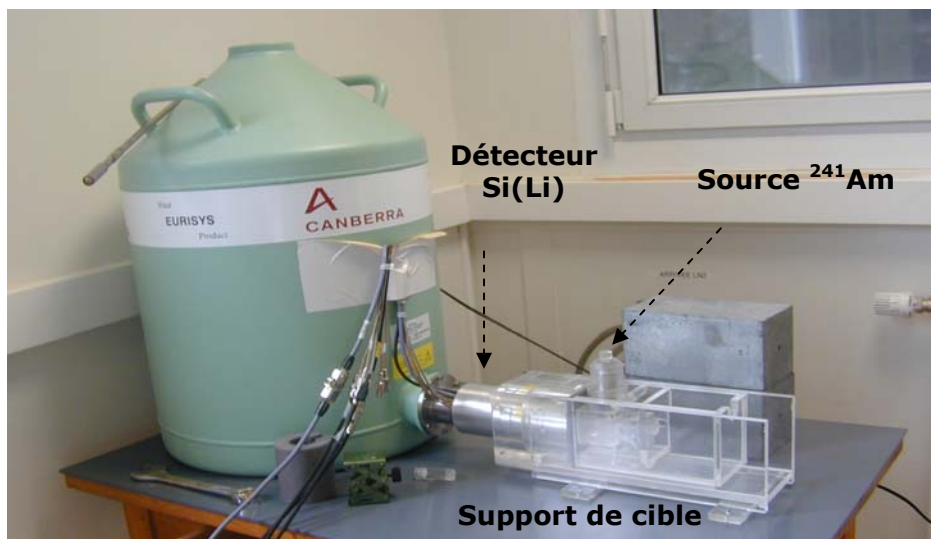


Figure II- 9 : Premier dispositif expérimental.

Le montage expérimental utilisé en début de thèse est présenté sur la figure II- 9.

Source d'excitation :

La source radioactive utilisée est une source d' ^{241}Am . Le choix de cette source repose sur plusieurs critères :

- Avec une période de 432.2 ans, son rayonnement γ de 59.54 keV permet d'exciter les rayons X_K des éléments ayant $Z < 69$ (Tm) et les X_L de tous les éléments.
- Le rapport d'embranchement de l'émission de 59.54 keV est de 35.7 %. Dans la configuration géométrique de notre montage, la diffusion Compton associée à cette énergie se trouve dans un intervalle de 53 à 54 keV, ce qui fait qu'elle interfère uniquement avec les émissions K des éléments Lu et Hf.

La figure II- 10 montre un spectre obtenu avec la source d' ^{241}Am . On constate l'absence d'autres raies, en particulier celle de 26.24 keV (rapport d'embranchement 2.40 %) qui est absorbée dans la fenêtre protectrice d'inox de la source. La source offre donc un rayonnement γ monoénergétique pour effectuer les excitations par XRF.

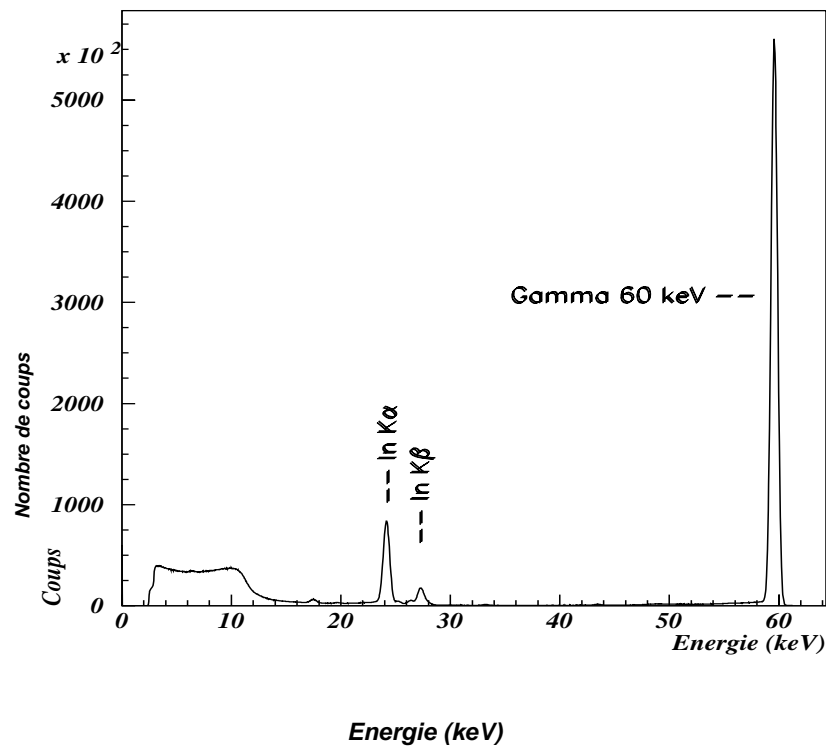


Figure II- 10 : Spectre mesuré avec la source d' ^{241}Am sur l'axe du détecteur.

Système de détection :

Le système de détection utilisé est identique à celui décrit plus haut. Il comprend : un détecteur Si(Li), un amplificateur, un analyseur multicanal et un ordinateur pour traiter les données.

Le cristal de silicium constituant le détecteur est relié au préamplificateur par une couche d'indium assurant le contact électrique. Quelques photons issus de la source arrivent à exciter cette couche, ce qui explique la présence des deux pics K_α et K_β d'indium dans le spectre de la figure II- 10.

Les caractéristiques de la source sont présentées sur la figure II- 11 et dans le tableau II- 3. La source est placée dans un cylindre en plomb prolongé par un collimateur en fer permettant de limiter la géométrie des rayonnements émis par la source.

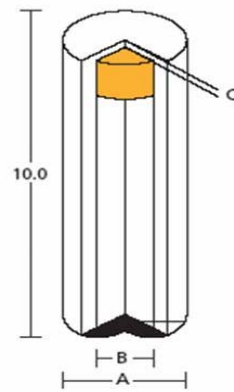


Figure II- 11 : Schéma de la source d' ^{241}Am .

Source	Activité (GBq)	Nombre de photons ($\text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$)	Diamètre extérieur A (mm)	Diamètre intérieur B (mm)	Epaisseur de la fenêtre C (mm)
^{241}Am	7400	$5.5 \cdot 10^7$	7	5	0.25

Tableau II- 3 : Caractéristiques de la source d' ^{241}Am .

II.2.2- Cibles analysées

Les cibles ont été choisies de telle sorte que leurs rayons X caractéristiques (raies K et L) n'interfèrent pas et couvrent la gamme d'énergie de 0 à 60 keV. Les cibles analysées et leurs épaisseurs sont données dans le tableau II- 4.

Cibles	Epaisseur (μm)
Ti	200
Fe	1
Ni	200
Ag	200
Sn	1000
Ta	200
Au	30
Pb	1000

Tableau II- 4 : Cibles irradiées.

II.2.3- Spectres de rayons X de fluorescence

Pour procéder à l'irradiation des cibles, nous utilisons le dispositif expérimental présenté sur la figure II- 12. La cible est placée dans un guide en plexiglas, centré sur l'axe du détecteur. La source d' ^{241}Am est placée au-dessus de la cible.

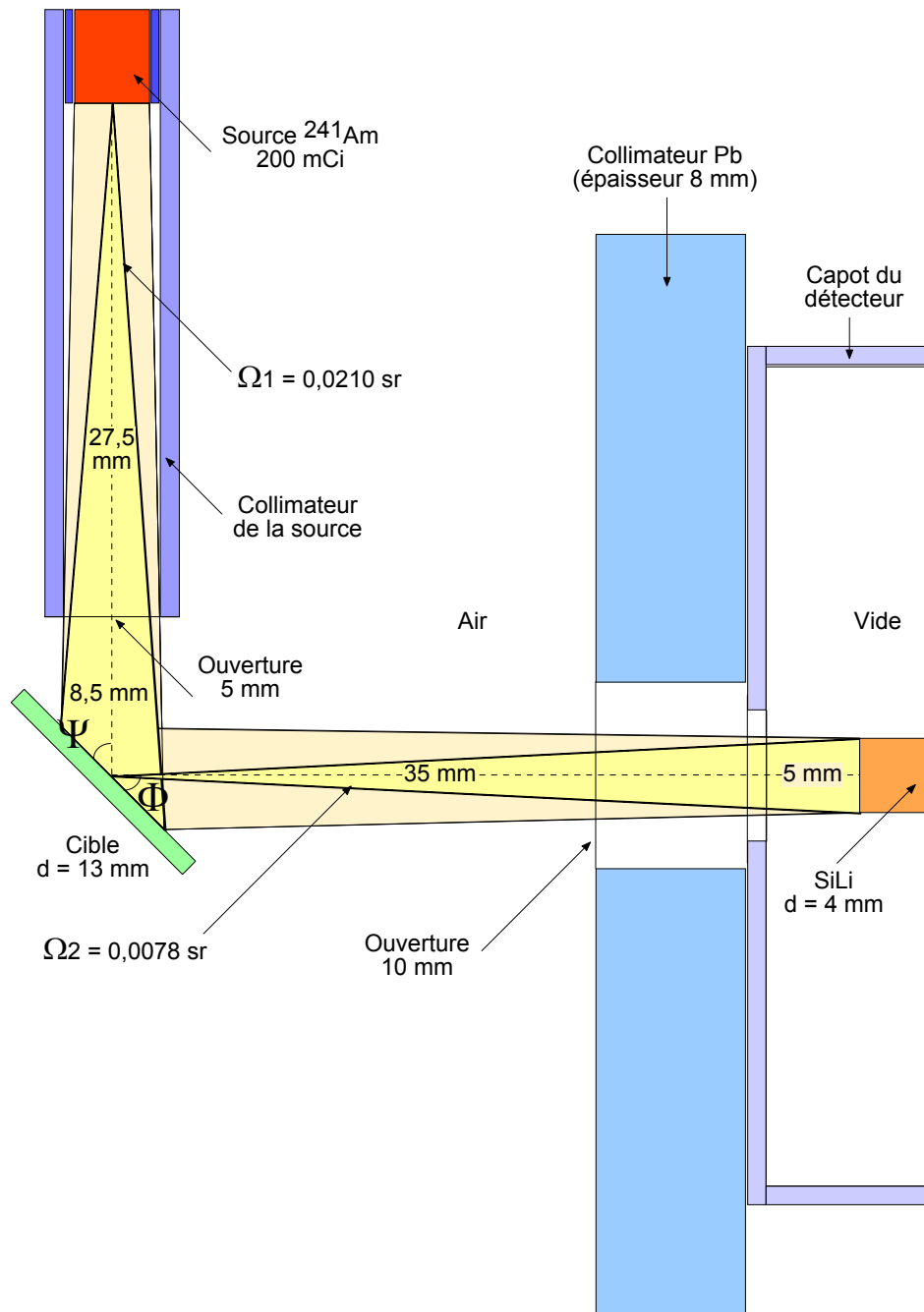


Figure II- 12 : Principe de l'analyse XRF.

Les résultats d'analyses des cibles irradiées par les rayonnements gamma émis par la source d' ^{241}Am sont présentés sur les figures II- 13, II- 14 et II- 15.

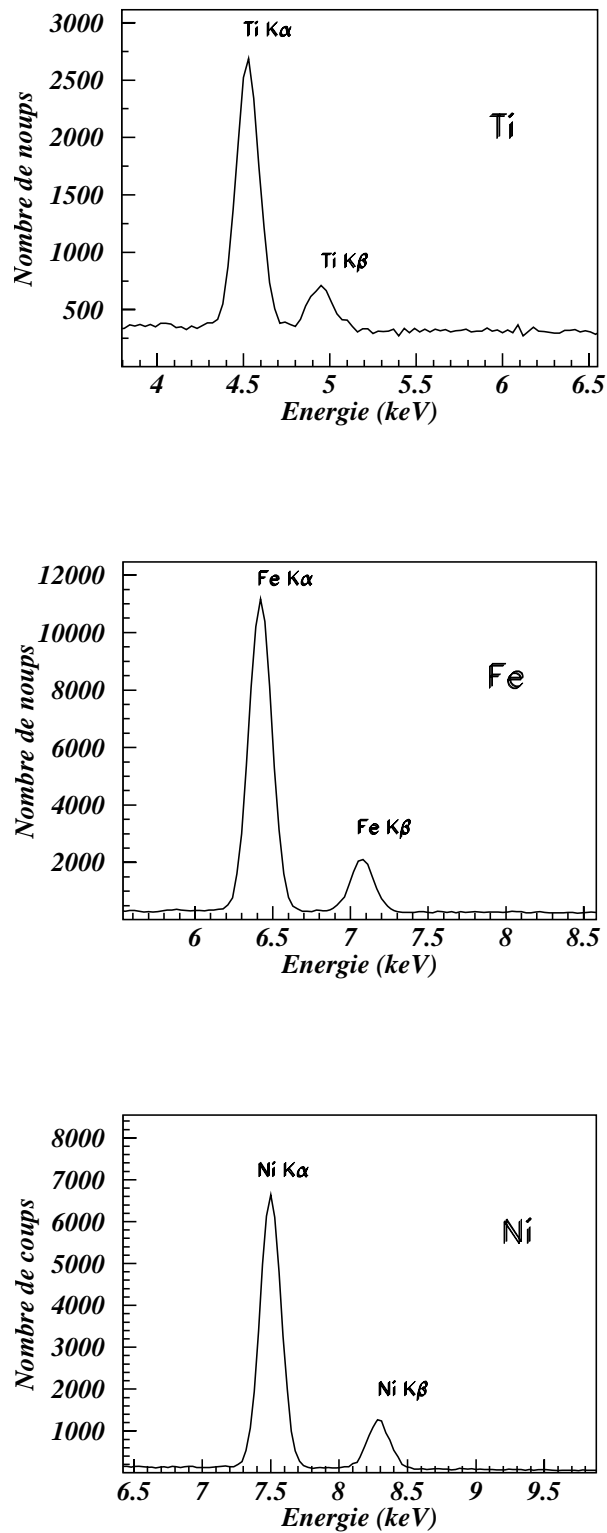


Figure II- 13 : Spectres XRF pour les cibles de Ti, Fe et Ni.

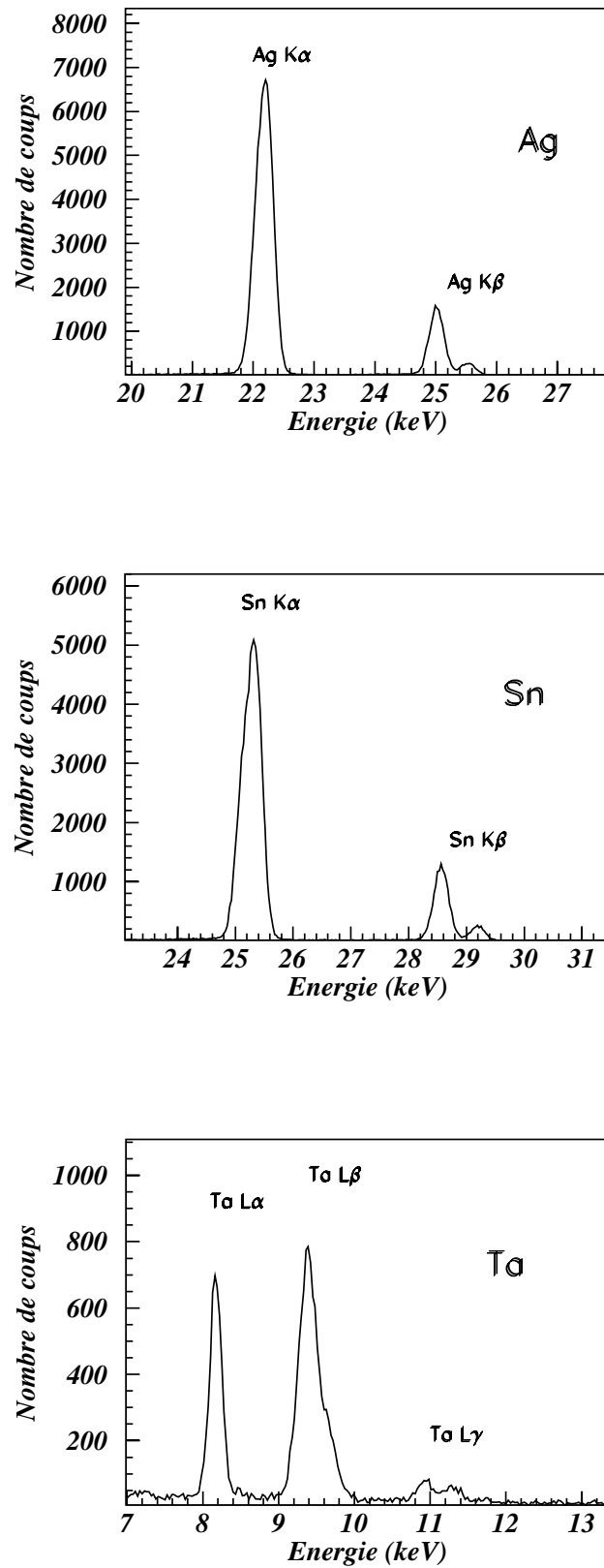


Figure II- 14 : Spectres XRF pour les cibles de Ag, Sn et Ta.

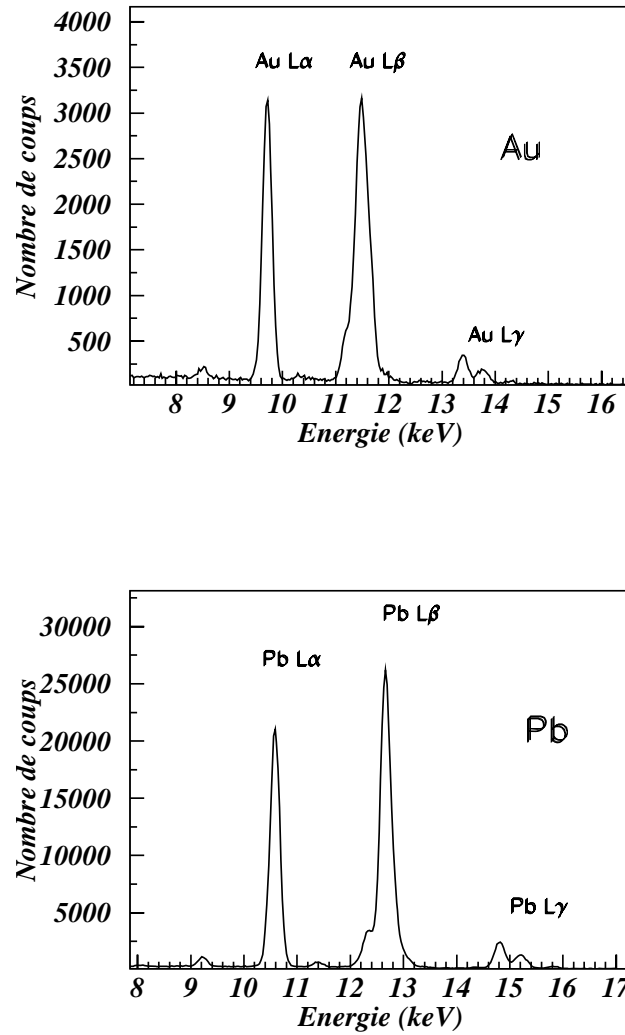


Figure II- 15 : Spectres XRF pour les cibles de Au et Pb.

II.2.4- Détermination de l'efficacité du détecteur Si(Li)

L'équation II- 5 exprime la relation entre le nombre N_x de rayons X de fluorescence détectés, et l'intensité des raies émises, la concentration de chaque élément et l'efficacité intrinsèque du détecteur en fonction de l'énergie [Sza-01] :

$$N_x = P \omega_x I_x \mu_x^{\text{photo}} \frac{r_x - 1}{r_x} \exp[-d_{\text{air}} \mu_{\text{air}}(E_x)] F_x \varepsilon(E_x) \quad (\text{II- 5})$$

avec

$$P = C_i A \Omega_1 \frac{\Omega_2}{4\pi} \quad (\text{II- 6})$$

où C_i est le nombre d'atomes de l'élément i par unité de surface de la cible, A est le nombre de rayonnements γ de 59.54 keV délivrés par la source par seconde et par unité d'angle solide, Ω_1 est l'angle solide qui définit la surface de la cible irradiée par la source et Ω_2 est l'angle solide qui correspond à la surface de la fenêtre d'entrée du détecteur,

$$F_x = \frac{1 - \exp(-d\lambda_x)}{\lambda_x} \quad (\text{II- 7})$$

et

$$\lambda_x = \frac{\mu(E_\gamma)}{\sin \psi} + \frac{\mu(E_x)}{\sin \phi} \quad (\text{II- 8})$$

- ω_x est le rendement de fluorescence.
- I_x donne la fraction émise pour chaque raie de fluorescence (K, L,)
- $\mu_x^{\text{photo}}(E_\gamma)$ et $\mu(E_x)$ sont les coefficients d'atténuation massique photoélectrique et d'atténuation totale.
- E_x est l'énergie des rayons X de fluorescence détectés.
- r_x est le saut en absorption de la couche considérée, pour la couche K r_x est donné par :

$$r_k = \frac{\mu_k + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots}{\mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots} \quad (\text{II- 9})$$

avec μ le coefficient d'atténuation massique des différentes couches K, L, M, ...

- d est l'épaisseur de la cible.
- d_{air} est la distance entre le point d'émission des rayons X de fluorescence à la surface de la cible et la fenêtre de Be du détecteur.
- F_x est l'autoabsorption des rayonnements incidents d'énergie E_γ et de fluorescence d'énergie E_x dans l'épaisseur de la cible.
- λ_x est le coefficient d'atténuation totale dans la cible relatif aux rayonnements incidents et fluorescents.
- ψ est l'angle moyen entre l'axe de la source excitatrice et la surface de la cible.
- ϕ est l'angle entre le point d'émission des rayons X issus de la cible et l'axe du détecteur.
- $\varepsilon(E_x)$ est l'efficacité intrinsèque du détecteur pour l'énergie E_x .

La section efficace totale de production des rayons X pour les raies K et L, σ_x , définie par l'expression (II- 10), est donnée par [Pur-95] sous forme tabulée pour des photons monoénergétiques de 1 à 200 keV pour les éléments du tableau périodique.

$$\sigma_x = \omega_x I_x \mu_x^{\text{photo}}(E_\gamma) \frac{r_x - 1}{r_x} \quad (\text{II- 10})$$

L'équation (II- 5) permet d'exprimer l'efficacité intrinsèque en fonction de l'énergie des rayons de fluorescence émis par la cible :

$$\varepsilon(E_x) = \frac{N_x}{P \sigma_x \exp(-d_{\text{air}} \mu_{\text{air}}(E_x)) F_x} \quad (\text{II- 11})$$

L'équation (II- 11) a été appliquée à toutes les raies K et L des spectres des figures II- 13 à II- 15. Les valeurs de N_x pour les différentes raies observées ont été déterminées à l'aide du logiciel GF3. Le résultat du calcul de l'efficacité intrinsèque est représenté dans les tableaux II- 5 et II- 6.

Z	Cibles	$\varepsilon_{\text{raies } K_\alpha}$		$\varepsilon_{\text{raies } K_\beta}$	
		E (keV)	ε	E (keV)	E
22	Ti	4.5	0.56 (0.10)	4.9	0.67 (0.10)
26	Fe	6.5	0.74 (0.11)	7.01	-
28	Ni	7.5	0.82 (0.12)	8.2	-
47	Ag	22.2	0.89 (0.14)	24.9	-
50	Sn	25.2	0.65 (0.09)	28.6	0.5 (0.08)

Tableau II- 5 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) calculée à partir des mesures XRF par les couches K.

Z	Cibles	$\varepsilon_{\text{raies } L_\alpha}$		$\varepsilon_{\text{raies } L_\beta}$	
		E (keV)	ε	E (keV)	E
82	Pb	10.55	0.85 (0.12)	12.6	0.85 (0.13)
73	Ta	8.3	0.82 (0.12)	9.7	0.86 (0.13)
79	Au	9.7	0.96 (0.15)	11.5	1.06 (0.14)

Tableau II- 6 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) calculée à partir des mesures XRF par les couches L.

La courbe d'efficacité intrinsèque expérimentale en fonction de l'énergie E_x comparée à la courbe d'efficacité théorique est représentée sur la figure II- 16. Les erreurs sont calculées en tenant compte de l'erreur statistique sur l'aire des pics, l'activité de la source d' ^{241}Am , les angles solides Ω_1 et Ω_2 et les épaisseurs des cibles.

On constate un bon accord entre les résultats expérimentaux (points) calculés à partir de l'équation (II- 11) et la courbe d'efficacité théorique (courbe continue). Cet accord traduit le fait qu'on arrive à bien estimer l'ensemble des paramètres de l'équation (II- 11), notamment les paramètres géométriques Ω_1 et Ω_2 et le facteur d'autoabsorption F_x .

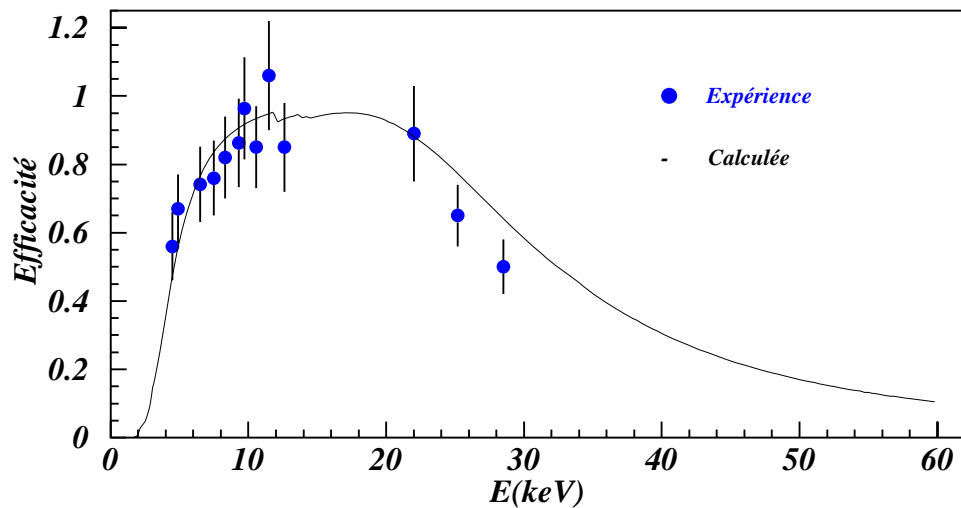


Figure II- 16 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie E obtenue par XRF.

II.3- Mesures par PIXE

II.3.1- Dispositif expérimental

Pour les mesures PIXE, le dispositif expérimental est présenté sur les figures II- 17 et II- 18. La source de particules chargées est l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'InESS à Strasbourg. Les protons sortant de l'accélérateur sont sélectionnés par un électroaimant à l'énergie choisie. Ils sont ensuite focalisés par un quadripôle magnétique et collimatés dans la ligne d'analyse maintenue sous vide à 10^{-6} hPa. Le faisceau incident frappe la cible avec un angle de 45° .



Figure II- 17 : Salle d'expérience de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'InESS.

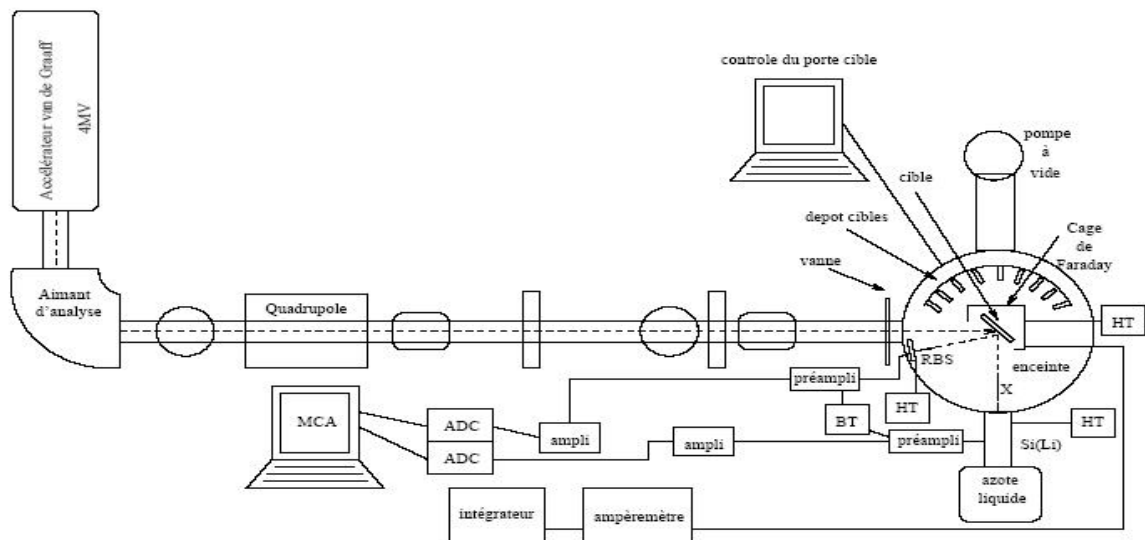


Figure II- 18 : Schéma synoptique de l'analyse PIXE.

Les cibles sont placées dans une enceinte en inox de diamètre intérieur 33.5 cm, comportant 36 emplacements numérotés dans sa partie inférieure, ce qui permet d'analyser plusieurs cibles successivement sans casser le vide.

Un bras automatisé équipé d'une pince est piloté par ordinateur. Il permet de saisir une cible située dans l'un des logements, de la positionner au centre de l'enceinte et de l'orienter devant le faisceau de protons. L'enceinte comprend un accès pour la

ligne de faisceau. Le détecteur Si(Li) est introduit dans un manchon en aluminium situé à 90° de la ligne de faisceau. Ce manchon comporte une fenêtre de mylar qui permet d'approcher le détecteur à quelques centimètres de la cible.

Un détecteur à barrière de surface destiné à l'analyse par RBS est placé à 160° par rapport à la ligne de faisceau.

Une photographie de l'intérieur de l'enceinte est montrée sur la figure II- 19.

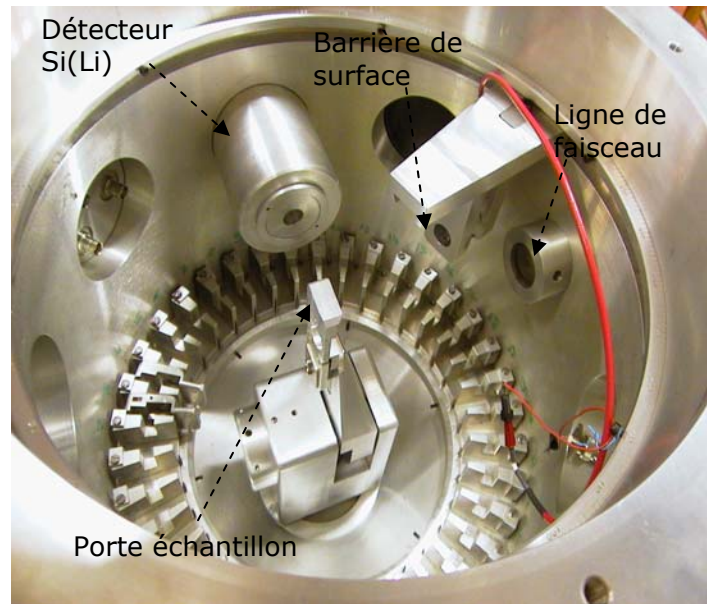


Figure II- 19 : Chambre d'analyse utilisée pour les mesures PIXE et RBS.

Un intégrateur de courant relié au porte-cible métallique et isolé du reste de l'installation permet la mesure du courant, et ainsi de déduire le nombre de protons incidents sur la cible. L'acquisition des spectres est pilotée par un PC.

II.3.2- Préparation des cibles

Les cibles ont été préparées à partir de solutions liquides contenant plusieurs éléments sous forme de nitrates ou de chlorures. Trois solutions standards ont été préparées de façon à ne pas avoir de recouvrement des pics principaux de rayons X dans un même spectre. Leurs compositions sont indiquées dans le tableau II- 7. Les solutions ont été déposées sur des feuilles minces de mylar par nébulisation [Jol-71], (figure II- 20).

	Composition	Concentration de l'élément en µg/g
Solution A	Ba(NO ₃) ₂	682.2 (9.6)
	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	483.6 (9.7)
	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	133.3 (2.4)
	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	224.9 (1.3)
	Pb(NO ₃) ₂	822.1 (35.7)
	Sr(NO ₃) ₂	416.6 (1.5)
	NaCl	729.3 (10.5)
Solution B	KNO ₃	452.1 (9.0)
	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	121.4 (2.6)
	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	156.2 (1.8)
	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	230.8 (6.2)
	Sr(NO ₃) ₂	560.7 (4.1)
Solution C	NaCl	1570.4 (228.1)
	Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	1295.4 (17.9)
	Pb(NO ₃) ₂	397.8 (16.3)

Tableau II- 7 : Solutions pour la préparation des échantillons par nébulisation.

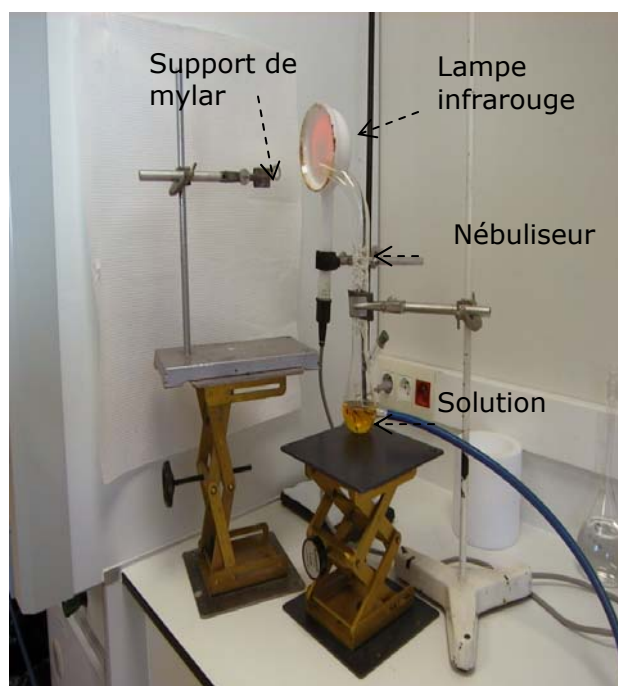


Figure II- 20 : Système de nébulisation pour réaliser des cibles minces sur mylar.

Une solution se trouvant dans le nébuliseur est éjectée par de l'air comprimé vers le haut. Ce jet de liquide se transforme en un nuage de fines gouttelettes qui sont déposées sur un support de mylar de 1.5 μm d'épaisseur. Une lampe infrarouge de chauffage a été placée près de la cible pour réduire la condensation. Après 30 min de nébulisation environ, un léger voile de matière s'est formé sur le mylar ; ceci constitue la cible mince.

II.3.3- Irradiations des échantillons

L'énergie des protons accélérés est de 2 MeV. Les échantillons sont placés à 45° du détecteur et du faisceau. Le détecteur Si(Li) est placé à 13.9 cm de la cible, à 90° de la direction du faisceau incident. Il voit la cible dans la chambre sous vide à travers une fenêtre de mylar devant laquelle on peut placer des absorbants (filtres) pour éventuellement ajuster le taux d'acquisition des rayons X.

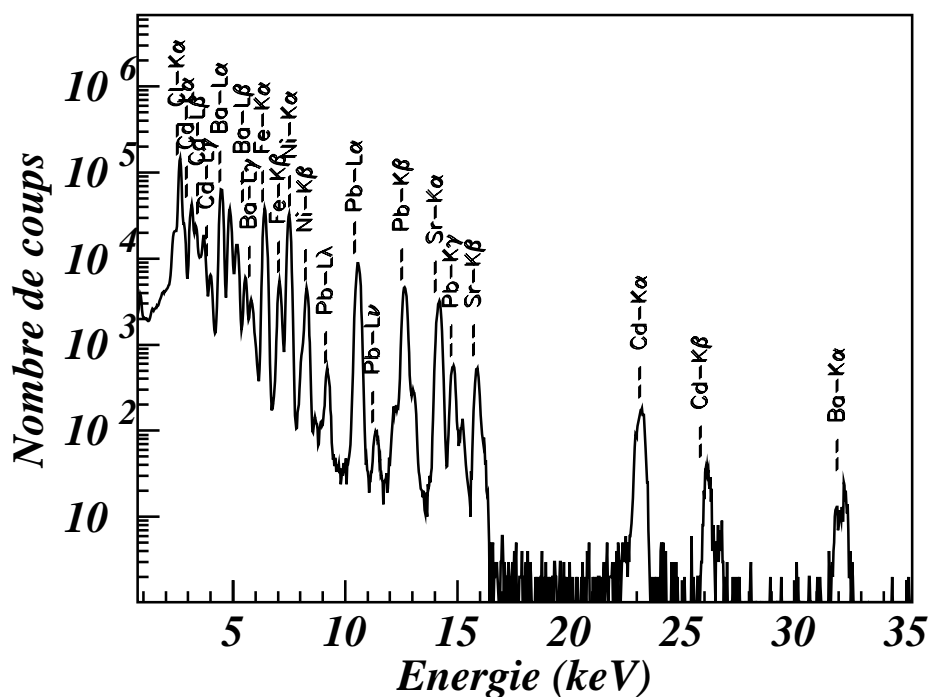


Figure II- 21 : Spectre de la solution A analysée par PIXE à 2 MeV.

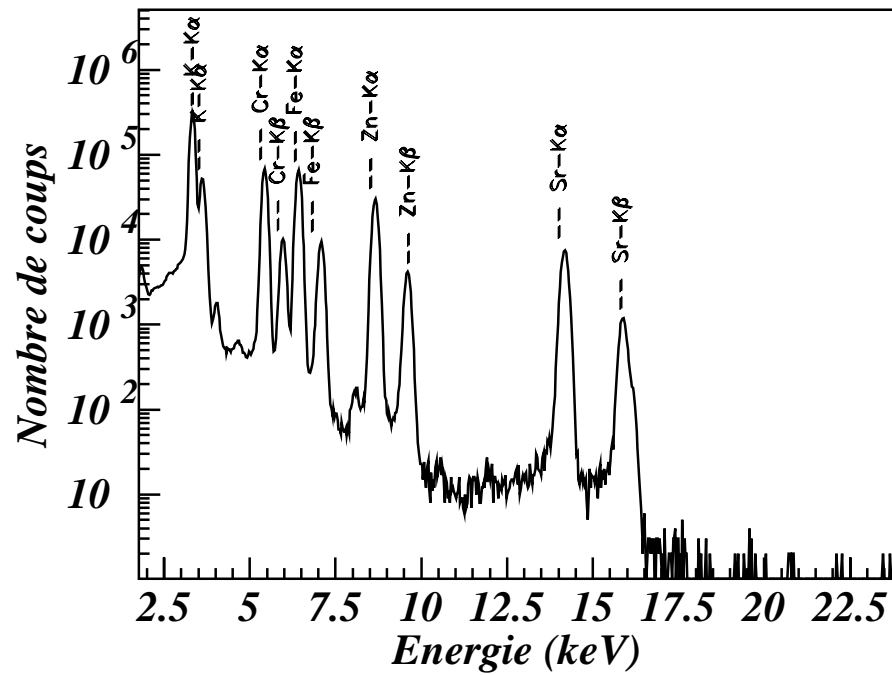


Figure II- 22 : Spectre de la solution B analysée par PIXE à 2 MeV.

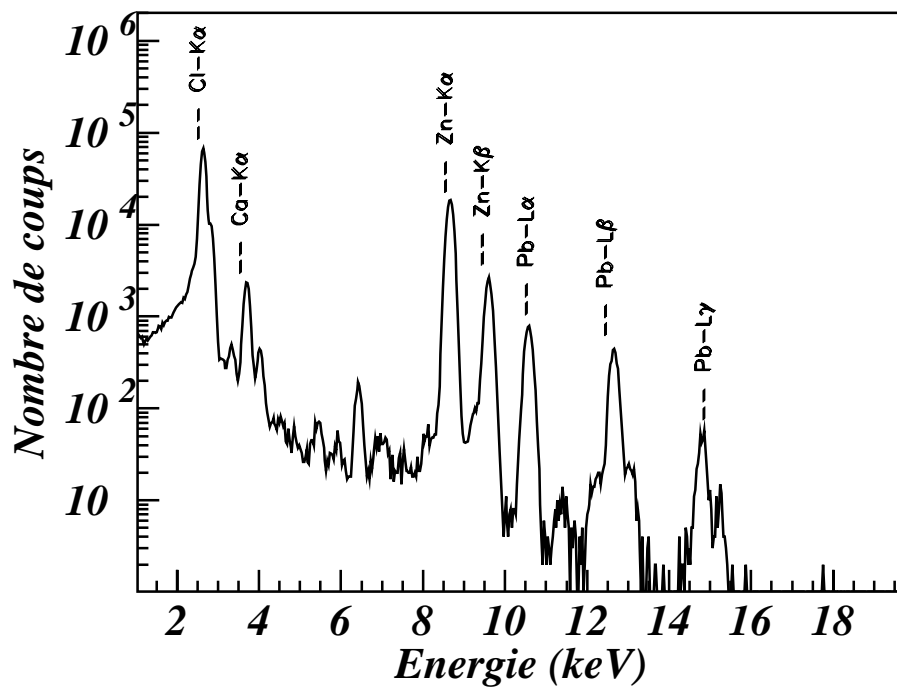


Figure II- 23 : Spectre de la solution C analysée par PIXE à 2 MeV.

D'autre part, un détecteur à barrière de surface est placé à 11.5 cm de la cible à 160° par rapport à la direction du faisceau incident. Ce détecteur sert à mesurer le nombre de protons rétrodiffusés par la cible par RBS. Le diamètre du faisceau de protons sur la cible est de 1 mm. L'acquisition est pilotée depuis un PC par le logiciel Génie 2000. Les spectres ont été analysés par le logiciel Gf3 pour le calcul du nombre de coups dans le pic. Les spectres des solutions A, B et C obtenus par PIXE sont présentés sur les figures II- 21, II- 22 et II- 23.

II.3.4-Détermination de l'efficacité du détecteur Si(Li)

La détermination de la courbe d'efficacité consiste à corréler les méthodes PIXE et RBS afin de s'affranchir de la mesure du courant et de l'épaisseur de la cible. Pour une cible mince, le nombre N_x de rayons X détectés correspondant à une raie caractéristique est donné par :

$$N_x = \frac{Q}{e} n \sigma_x \varepsilon_x \frac{\Omega_x}{4\pi} \quad (\text{II- 12})$$

où

- Q est la charge intégrée des protons, e est la charge de l'électron,
- n est le nombre d'atomes de l'élément analysé par unité de surface de la cible,
- σ_x est la section efficace de production de rayons X de la cible pour des protons de 2 MeV, donnée par [Coh-85],
- ε_x est l'efficacité intrinsèque du détecteur,
- Ω_x est l'angle solide du détecteur.

Le nombre de particules rétrodiffusées N_p est défini par :

$$N_p = \frac{Q}{e} n \sigma_p \varepsilon_p \Delta\Omega_p \quad (\text{II- 13})$$

où σ_p est la section efficace différentielle de rétrodiffusion dans l'angle solide de détection $\Delta\Omega_p$, $\varepsilon_p = 1$ est l'efficacité de détection des particules rétrodiffusées.

En faisant le rapport des équations (II- 12) et (II- 13) on obtient :

$$\varepsilon_x = \frac{N_x}{N_p} \frac{\sigma_p}{\sigma_x} \frac{4\pi\Delta\Omega_p}{\Omega_x} \quad (\text{II- 14})$$

L'équation (II- 14) montre bien qu'une mesure simultanée des rayons X et des particules rétrodiffusées permet de s'affranchir de la mesure du courant.

Au début de la thèse, l'idée était de coupler les deux méthodes PIXE et RBS dans les analyses. Cependant, les résultats d'analyse RBS ont montré que les dépôts minces obtenus par nébulisation ne formaient pas une couche continue sur le mylar, ce qui rendait l'exploitation des spectres très imprécise. Pour cette raison, nous avons procédé différemment pour le calcul de l'efficacité.

Dans un premier temps, une courbe d'efficacité relative a été calculée par l'équation (II- 12), ce qui nous a permis d'obtenir une courbe dont la forme est proche de celle de la courbe théorique. Les valeurs des points les plus hauts obtenues expérimentalement ont été normalisées à 100% d'efficacité. La courbe d'efficacité ainsi tracée est comparée à la courbe théorique sur la figure II- 24. Les incertitudes sont calculées en tenant compte de l'erreur sur l'aire des pics et sur l'intensité d'émission de chaque raie.

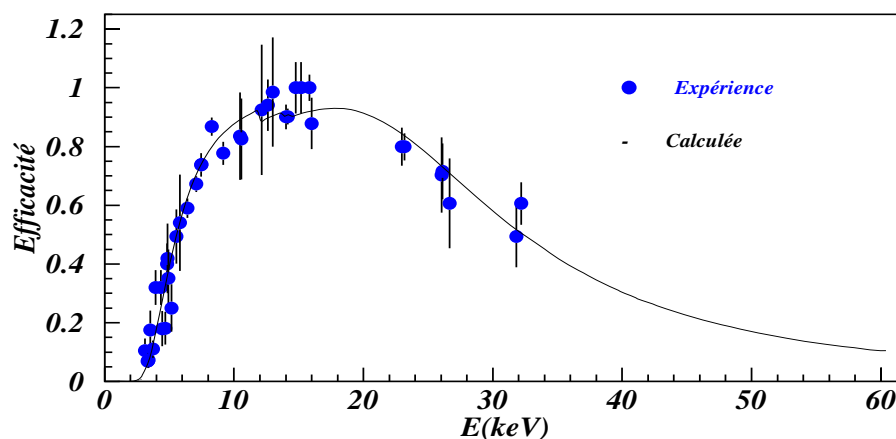


Figure II- 24 : Efficacité intrinsèque du détecteur Si(Li) en fonction de l'énergie E déterminée à partir de la méthode PIXE.

En conclusion, les résultats correspondant aux trois méthodes expérimentales, sources radioactives, XRF et PIXE, montrent un bon accord avec la courbe d'efficacité calculée. Dans ce qui suit, les résultats expérimentaux seront confrontés à des calculs de simulation Monte Carlo MCNP4C et GEANT4 et la courbe d'efficacité ainsi obtenue sera utilisée pour quantifier par PIXE et XRF les éléments trace dans les échantillons environnementaux.

Chapitre III
Etude de la fonction de réponse
par simulation Monte Carlo

Historiquement, la première utilisation connue de la méthode Monte Carlo date de 1777 [BUFF 1777 – BUFFON G «Essai d'arithmétique morale, histoire naturelle générale et particulière, Supplément 4, p. 46-123, 1777]. Elle a permis de déterminer le nombre π . Toutefois, les travaux qui furent véritablement à l'origine de l'histoire des méthodes Monte Carlo sont ceux de E. FERMI, J. VON NEUMANN, N. METROPOLIS et S. ULAM lors de leurs travaux sur les armes nucléaires durant la période 1939-1945. Depuis, les codes se sont multipliés et leurs applications au transport des particules produites par des accélérateurs ou émises par des sources radioactives ont été développées.

III.1- Les codes de simulation Monte Carlo

Les codes Monte Carlo permettent de déterminer des grandeurs physiques macroscopiques, en particulier des composantes inaccessibles par l'expérience. Ces codes sont des outils indispensables en physique de l'interaction rayonnement-matière. Ils occupent aujourd'hui une place prépondérante dans le domaine de la métrologie des rayonnements ionisants. Le principe de base est fondé sur l'utilisation d'une séquence de nombres aléatoires associée aux probabilités d'interactions des particules à chaque étape de leur transport. La fiabilité des valeurs calculées dépend des paramètres relevés de l'énergie et des sections efficaces mais reste le point faible de cette méthode. C'est la raison pour laquelle l'utilisation des codes Monte Carlo nécessite une validation expérimentale sur des cas similaires jugés relativement proches. Dans ce travail, nous utilisons les deux codes Monte Carlo GEANT4 [All-06] et MCNP4C (Monte Carlo N-Particles) [BRI-00].

Le code GEANT4 a été développé au CERN pour simuler des collisions entre particules de hautes énergies ainsi que pour leurs interactions avec les détecteurs. Des extensions à basse énergie ont été apportées au code GEANT4 en vue de son application en médecine nucléaire et en imagerie médicale. Ceci permet la simulation du transport couplé des électrons et des photons dans une géométrie arbitraire pour des énergies de particules allant de quelques keV à plusieurs TeV.

Le code MCNP est l'un des codes de calcul de transport de particules et d'interaction avec la matière les plus utilisés pour les calculs de modélisation. Ce code a été développé initialement par le laboratoire de Los Alamos aux Etats-Unis. Que ce soit dans la radioprotection, la dosimétrie, l'imagerie médicale ou les calculs neutroniques, ses domaines d'applications sont variés. Les calculs de simulation s'appuient sur le transport des neutrons, des photons et des électrons seuls ou

combinés dans des configurations tridimensionnelles complexes composées de matériaux divers.

La différence entre les deux codes se situe dans la facilité d'utilisation. MCNP4C n'exige aucune programmation de la part de l'utilisateur. Des paramètres (géométries, matériaux, etc...) et des sorties exigées sont définies par des cartes, sous forme de «mots clefs» et de données, dans un fichier d'entrée. GEANT4 est une collection de classes que l'utilisateur met en œuvre pour programmer son propre problème. Un ensemble de programmes de complexité croissante vient avec le code et peut être employé comme point de départ pour l'utilisateur.

III.2- Modélisation de la fonction de réponse du détecteur Si(Li)

Un calcul de simulation Monte Carlo à l'aide des deux codes MCNP4C et GEANT4 a été développé pour valider les résultats expérimentaux de l'efficacité obtenus respectivement lors des mesures avec les sources radioactives (^{55}Fe , ^{133}Ba , ^{137}Cs et ^{241}Am) et par XRF sur des feuilles métalliques minces.

En utilisant le code MCNP4C, le calcul de l'efficacité a été activé via une carte ou « tally F8 », qui représente une efficacité absolue pour chaque photon qui interagit avec le détecteur. Avec GEANT4 l'efficacité a été déterminée par le rapport entre le nombre de photons comptés à l'intérieur du pic photoélectrique et le nombre total de photons incidents. Dans les deux codes, chaque photon est suivi dans ses interactions jusqu'à ce que l'énergie déposée soit inférieure à une limite de 1 keV. Pour optimiser le temps de calcul, une limitation angulaire a été utilisée pour suivre seulement les photons inclus dans l'angle solide couvert par le détecteur. Le nombre total de photons incidents est supérieur à 10^6 , ce nombre correspond à une erreur statistique acceptable, la règle étant de maintenir l'erreur statistique inférieure à 10%. Cependant, lorsque le nombre de particules émises est de 10^6 , l'erreur ne dépasse pas 2%.

Lors de l'utilisation des deux codes, un élargissement gaussien donné par l'équation III- 1 est appliqué pour tenir compte de la résolution du détecteur Si(Li) pour chaque énergie de photon. Cette équation comporte deux constantes a et b propres à la chaîne de détection qui sont respectivement liés au bruit de fond électronique de la chaîne d'acquisition et aux propriétés intrinsèques du cristal de silicium. Dans notre cas, ces deux constantes sont données à l'aide du programme d'acquisition

Genie-2000. L'utilisation de la résolution du détecteur permet d'obtenir des spectres plus réalistes, comparables aux spectres expérimentaux.

$$\text{FWHM (keV)} = a \oplus b\sqrt{E(\text{keV})} \quad (\text{III- 1})$$

III.2.1- Modélisation du dispositif utilisant des sources radioactives

Pour les deux codes de simulation, les quatre sources sont placées à une distance de 6 cm sur l'axe du détecteur. Les sources, considérées comme ponctuelles, sont situées au centre d'un support de plastique de forme rectangulaire (1.4 cm x 2.35 cm) de 2.4 mm d'épaisseur. Les énergies émises par les différentes sources et leurs intensités relatives (voir chapitre tableau II- 1) ont été introduites dans les deux codes de simulation afin de reproduire leurs spectres. Le détecteur a été simulé en tenant compte des paramètres géométriques mentionnés dans le tableau III- 1. La figure III- 1 illustre la géométrie simulée.

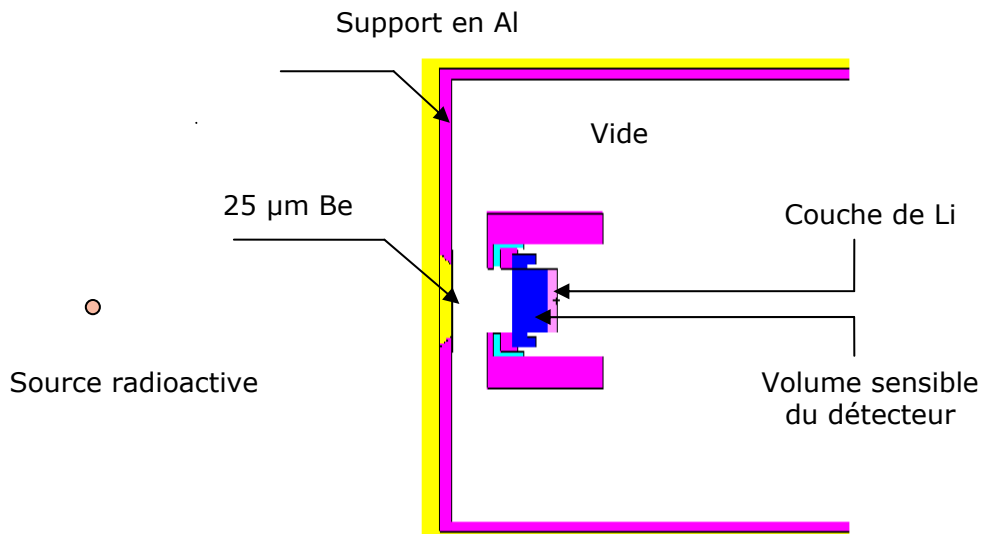


Figure III- 1 : Géométrie du détecteur simulée par MCNP4C et GEANT4 [Mes-07].

Détecteur	Rayon (mm)	Longueur (mm)	Contact d'or (µm)	Couche morte d'entrée (µm)	Couche morte de sortie (µm)
Si(Li)	3	3.5	0.3	0.2	600

Tableau III- 1 : Caractéristiques du détecteur fournies par le constructeur Canberra/Eurisys Mesures.

III.2.1.1- Résultats

Dans le but d'effectuer la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation, nous avons procédé à la simulation des spectres expérimentaux obtenus pour les quatre sources. En utilisant le Tally F8 du Code MCNP4C la simulation nous a permis d'obtenir les distributions spectrales des photons en fonction de l'énergie à l'intérieur du détecteur. A l'aide de GEANT4, les spectres ont été obtenus en comptant le nombre de photons ayant interagi à l'intérieur du détecteur en utilisant des histogrammes créés à partir d'un programme écrit en Fortran.

Les résultats obtenus pour les sources d' ^{241}Am et de ^{137}Cs sont présentés sur les figures III- 2 et III- 3. Les calculs de simulation par MCNP4C et GEANT4 donnent les mêmes valeurs. Les spectres simulés ont été normalisés en tenant compte de l'activité de la source et du temps d'acquisition des spectres. Afin de mieux visualiser la comparaison, les spectres expérimentaux ont été décalés.

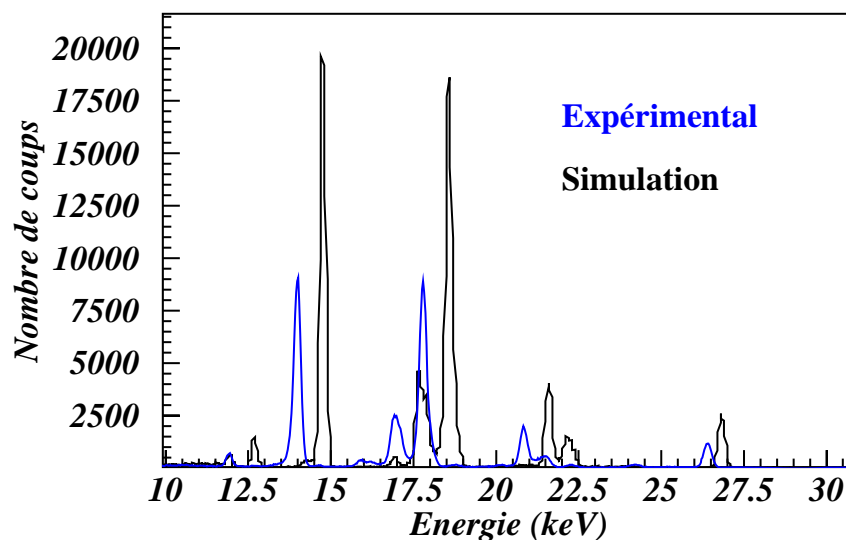


Figure III- 2 : Comparaison simulation - expérience pour la source d' ^{241}Am avec décalage de 1 keV.

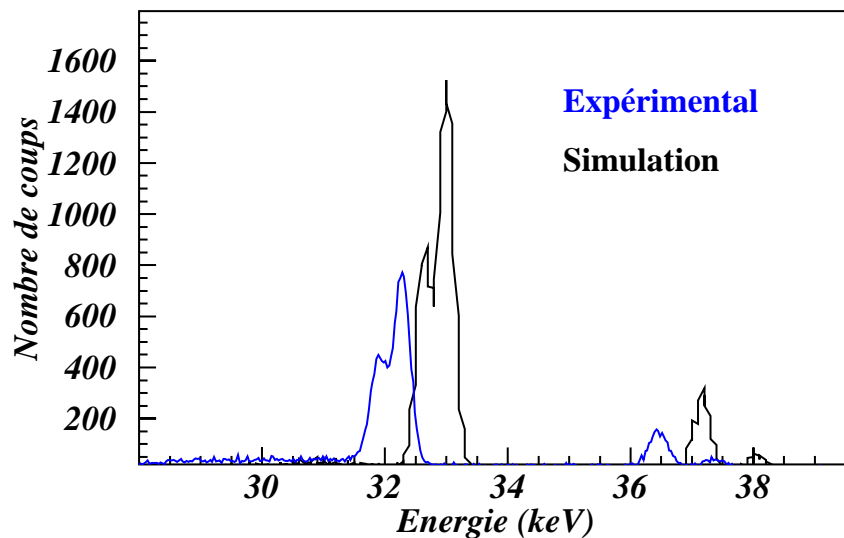


Figure III- 3 : Comparaison simulation - expérience pour la source de ^{137}Cs avec décalage de 1 keV.

III.2.1.2- Discussion

Les deux figures montrent qu'il y a désaccord entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulations. Le nombre de coups dans chaque pic des spectres simulés est plus élevé que celui des spectres expérimentaux. Pour comprendre la nature du problème, nous avons fait varier la distance source – détecteur (8, 10, 16 et 20 cm) et les mêmes résultats ont été obtenus. Il y avait toujours un facteur constant de normalisation entre les spectres simulés et expérimentaux.

D'après une étude bibliographique, ce type de problème a été rencontré dans d'autres travaux [Kar-03], [Kam-96]. Dans tous ces travaux, l'incohérence entre l'expérience et la simulation était attribuée aux paramètres géométriques indiqués par le constructeur du détecteur.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réduit l'angle solide intercepté par le détecteur en plaçant un collimateur en plomb de 2 mm de diamètre devant le détecteur Si(Li). Un bon accord a alors été observé entre les résultats expérimentaux et la simulation. Ces résultats sont présentés sur les figures III- 4 et III- 5.

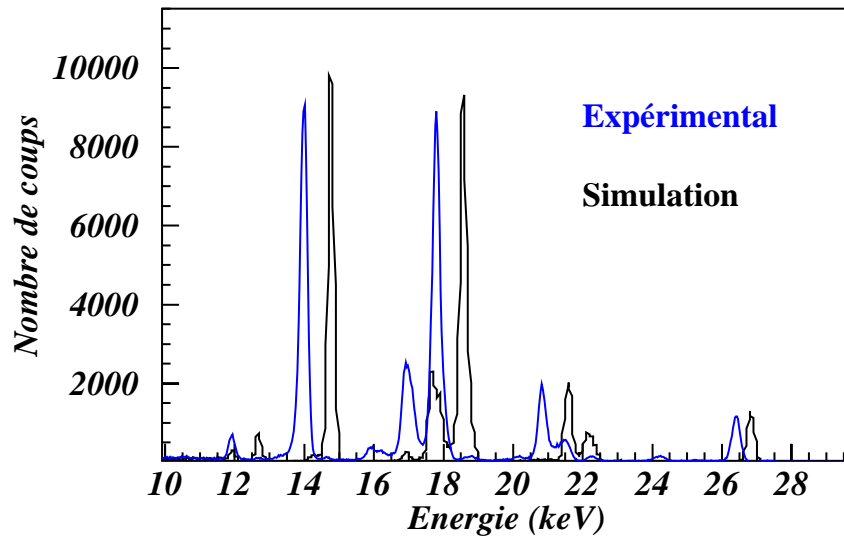


Figure III- 4 : Comparaison simulation - expérience pour la source d' ^{241}Am en présence du collimateur avec décalage de 1 keV.

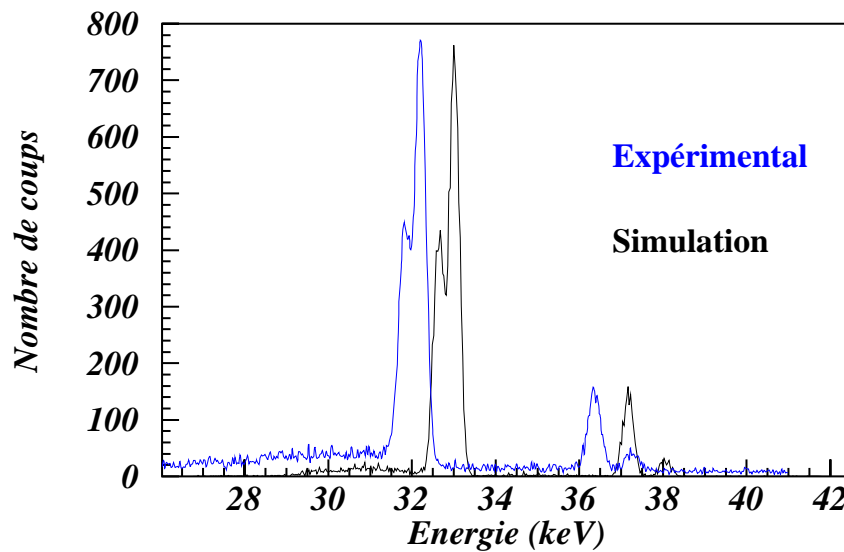


Figure III- 5 : Comparaison simulation expérimentale pour la source de ^{137}Cs en présence du collimateur avec décalage de 1 keV.

Pour vérifier les paramètres géométriques du détecteur et connaître ses dimensions et sa position exactes à l'intérieur de son cryostat, nous avons fait radiographier le détecteur par des rayons X aux Service de Radiologie de l'Hôpital Universitaire de Strasbourg. Cette mesure a été comparée à celle réalisée au CEA de Saclay utilisant les rayonnements γ du ^{60}Co .

En analysant les images des coupes en fonction de la profondeur, nous avons constaté que les dimensions du détecteur sont différentes de celles fournies par le constructeur. La figure III- 6 présente une vue en coupe du détecteur. Les paramètres caractéristiques donnés par la radiographie se sont révélés être en désaccord avec ceux fournis par le constructeur (cf tableau III- 1). Le diamètre du détecteur est de 4 mm au lieu de 6 mm, l'épaisseur de 3.3 mm au lieu de 3.5 mm, ce qui explique les différences observées sur les spectres des figures III- 2 et III- 3.

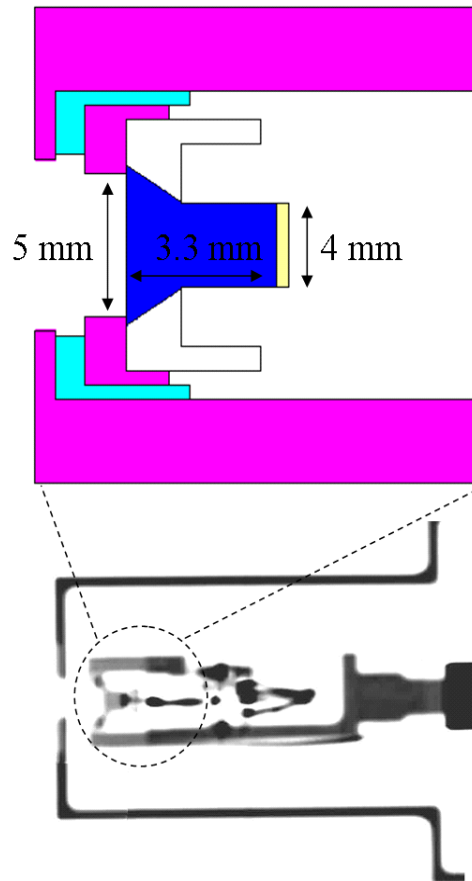


Figure III- 6 : Radiographie du détecteur Si(Li) réalisée au Service de Radiologie de l'Hôpital Universitaire de Strasbourg [Mes-08].

Les résultats des simulations obtenus en tenant compte de ces nouveaux paramètres se sont montrés en bon accord avec les mesures expérimentales.

La comparaison des spectres simulés et expérimentaux est présentée sur les figures III- 7 et III- 8. Le tableau III- 2 montre une comparaison entre les surfaces des raies simulées par les codes MCNP4C et GEANT4 et les surfaces expérimentales pour les quatre sources utilisées. Les surfaces des raies simulées et les surfaces des raies expérimentales ont été calculées à l'aide du logiciel Paw++ [Pdb-03]. Pour la

majorité des raies, la différence est comprise entre 1% et 9%. Pour les pics correspondant aux raies de faible intensité, elle peut atteindre 12% (voire 19%).

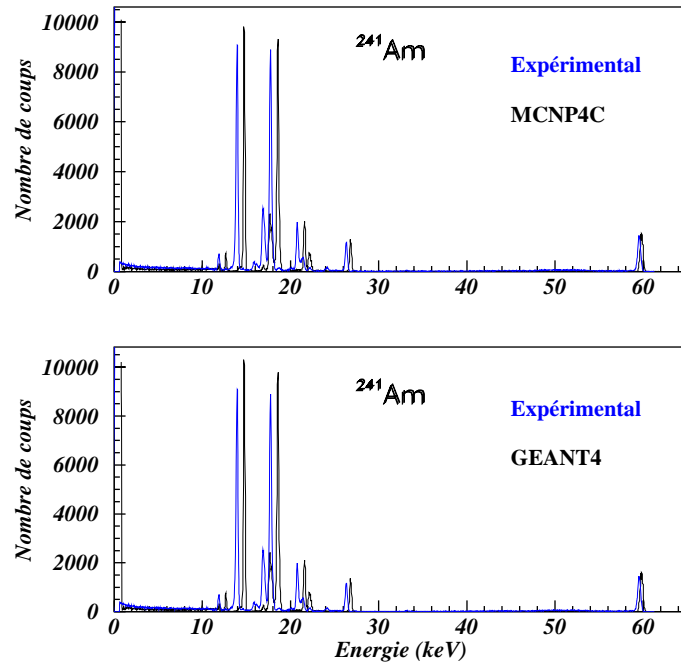


Figure III- 7 : Résultat après corrections géométriques dues à la radiographie pour la source d' ^{241}Am .

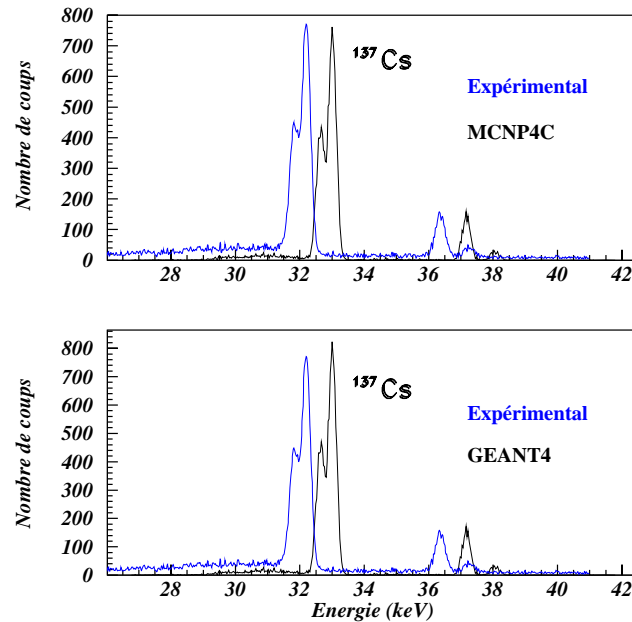


Figure III- 8 : Résultat après corrections géométriques dues à la radiographie pour la source de ^{137}Cs .

Sources	Energie (keV)	Exp	MCNP4C		GEANT4	
			Sim	Exp/Sim	Sim	Exp/Sim
^{241}Am	11.8	5171	5049	1.02	5209	0.97
	13.76	7151	6517	1.09	6610	0.99
	13.95	73893	67333	1.09	65500	1.03
	16.79	851	802	1.06	799	1.00
	17.06	12483	11771	1.06	12101	0.97
	17.27	1418	1338	1.06	1299	1.03
	17.5	2948	2910	1.03	3000	0.97
	20.78	19391	17315	1.12	16230	1.07
	21.49	3452	3604	0.95	3400	1.06
	26.4	11129	10844	1.02	12110	0.90
	59.5	20275	20373	0.99	21520	0.95
^{55}Fe	5.88	434843	421455	1.03	401233	1.05
	5.9	864570	837951	1.03	858652	0.98
	6.54	204605	195579	1.04	187600	1.04
^{133}Ba	30.62	31290	32180	0.97	34210	0.91
	30.97	53260	54160	0.98	56230	0.94
	34.9	7134	7034	1.01	7210	0.99
	35.81	1881	1761	1.06	1930	0.98
^{137}Cs	31.81	4720	4414	1.06	4815	0.98
	32.19	7839	7845	1.01	7720	1.01
	36.3	547	534	1.02	600	0.91

Tableau III- 2 : Rapports des surfaces des raies : valeurs expérimentales / simulations.

La figure III- 9 montre l'efficacité calculée par les simulations MCNP4C et GEANT4 comparée à l'efficacité déterminée expérimentalement et à la courbe d'efficacité théorique. Les incertitudes ont été estimées à partir de l'erreur sur les intensités des raies tabulées et sur les surfaces des pics. On constate une bonne concordance entre les simulations avec MCNP4C, GEANT4 et l'expérience avec moins de 10% d'écart sur le plateau de la courbe d'efficacité.

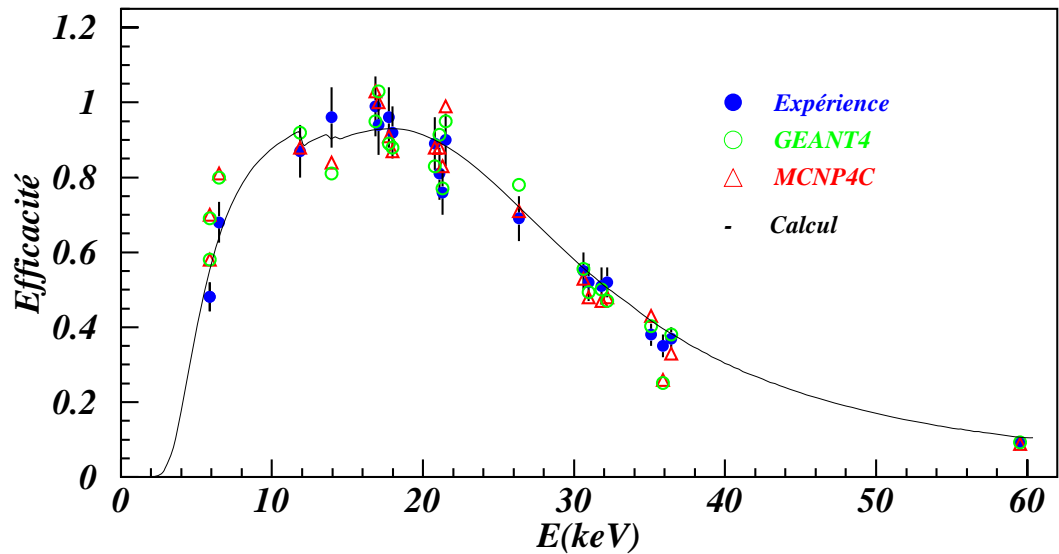


Figure III- 9 : Efficacité intrinsèque modélisée à partir des sources radioactives [Mes-08].

III.2.2- Modélisation du système XRF

Le montage XRF simulé par les deux codes MCNP4C et GEANT4 est présenté sur la figure III- 10. Les composants principaux sont la source d' ^{241}Am , le détecteur Si(Li) et la cible métallique.

Compte tenu de son activité importante (200 mCi), la source d' ^{241}Am est placée dans un cylindre vertical en plomb, présentant une ouverture de 5 mm de diamètre à sa base, prolongé par un collimateur cylindrique en fer de même diamètre intérieur. La source est placée à une distance de 3.5 cm et à un angle de 45° de la cible.

Pour réduire le bruit de fond dû à l'interaction des rayonnements provenant de la source avec le support en plexiglas, un disque en plomb de 7 mm d'épaisseur est placé devant le capot du détecteur. Il est percé en son centre d'un trou de 1 mm jouant le rôle de collimateur, aligné avec la fenêtre d'entrée du détecteur.

Le détecteur Si(Li) a été simulé en utilisant les paramètres géométriques donnés par la radiographie et les différentes cibles répertoriées dans le tableau II- 4 ont été modélisées par des disques de diamètre 2 cm.

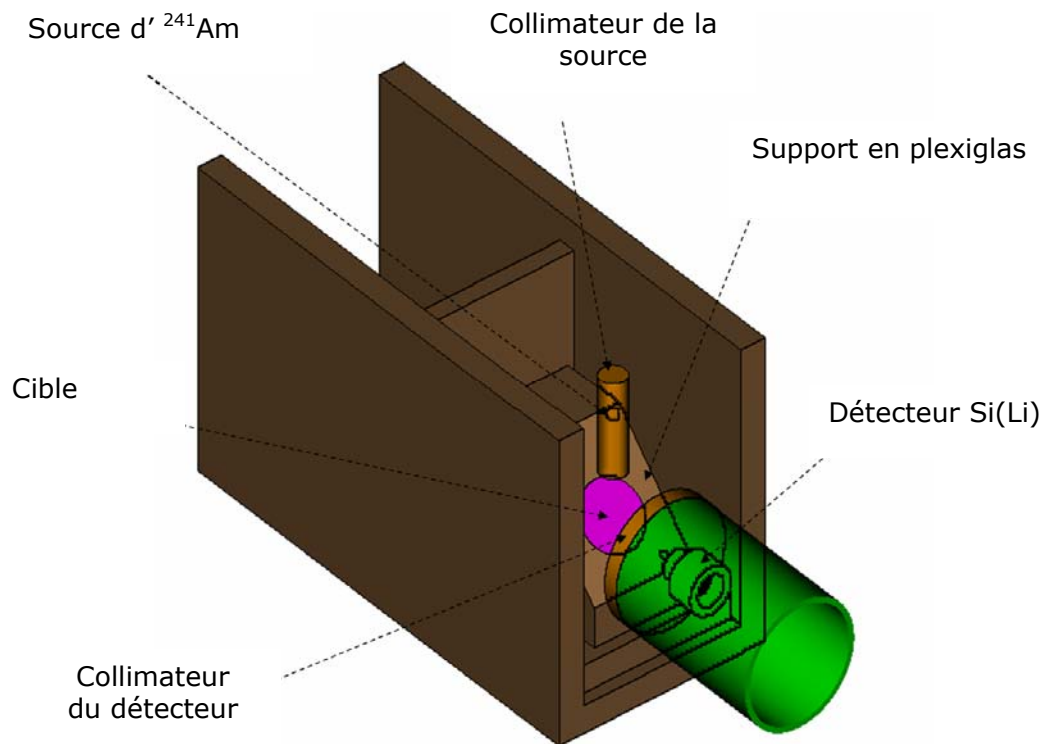


Figure III- 10 : Géométrie simulée du dispositif XRF.

Pour les codes GEANT4 et MCNP4C, les photons générés par la source qui atteignent la cible peuvent interagir avec les atomes de celle-ci. Les interactions sont principalement l'effet photoélectrique et les diffusions élastiques et inélastiques. Si le processus photoélectrique a lieu, le photon incident disparaît et les rayons X caractéristiques des éléments présents dans la cible sont produits. Quand le processus inélastique a lieu, les codes simulent la dispersion et suivent le photon vers la prochaine interaction. Enfin, si une diffusion élastique a lieu, la nouvelle direction du photon sera définie et employée pour la prochaine interaction.

III.2.2.1- Résultats avec le code MCNP4C

Les courbes de la figure III- 11 représentent des comparaisons entre les spectres simulés par MCNP4C et les spectres expérimentaux obtenus pour les raies K_α et K_β des cibles Fe, Ni, Ag et Sn. Les spectres simulés ont été normalisés en tenant compte de l'activité de la source ^{241}Am donnée dans le tableau II- 3 et du temps d'acquisition. Afin de comparer les spectres expérimentaux et simulés, un élargissement gaussien donné par l'équation (III- 1) a été appliqué au résultat de la simulation ce qui permet d'obtenir des spectres comparables aux spectres expérimentaux.

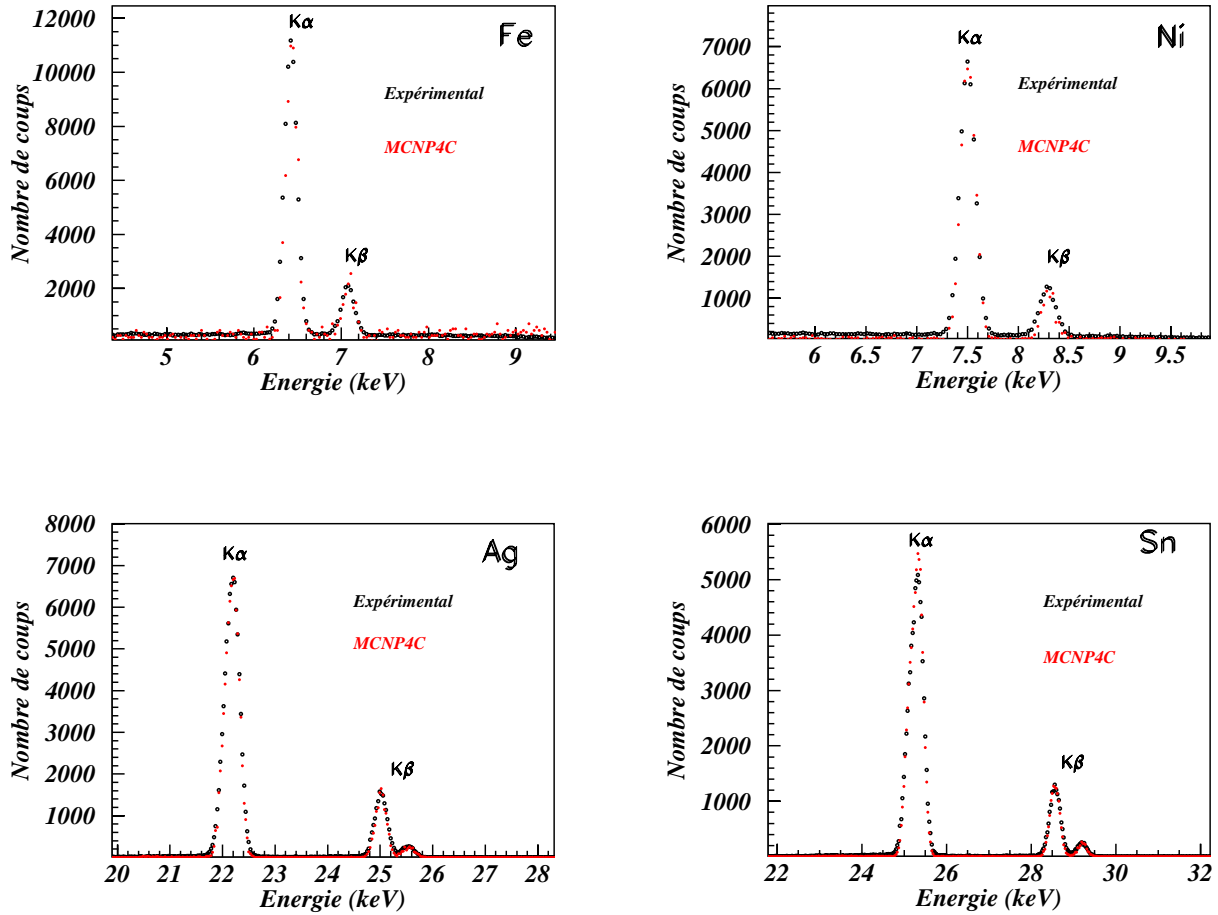


Figure III- 11 : Comparaison des spectres expérimentaux (noir) et des résultats de simulation MCNP4C (rouge) obtenus pour les cibles de Fe, Ni, Ag et Sn.

Le tableau III- 3 présente les surfaces des pics déterminées sur les spectres simulés et expérimentaux. Les rapports des aires expérimentales et simulées pour les raies K α et K β des quatre cibles étudiées sont compris entre 0.93 et 1.13. Ce qui nous permet de conclure à un bon accord entre les valeurs simulées et expérimentales avec une incertitude maximale d'environ 10%.

Cibles	Aires-raies K_α				Aires-raies K_β			
	E(keV)	Exp	Sim	Rap	E(keV)	Exp	Sim	Rap
Ti	4.5	13413	13453	0.99	4.9	2251	2140	1.05
Fe	6.5	67724	66847	1.01	7.05	11721	10792	1.08
Ni	7.47	41084	39953	1.02	8.265	7139	6304	1.13
Ag	22.19	71297	76322	0.93	24.94	13291	13433	0.98
Sn	25.17	70616	70364	1.03	28.48	13474	12423	1.08

Tableau III- 3 : Rapport des valeurs expérience / MCNP4C
des surfaces des raies K_α et K_β .

Les courbes de la figure III- 12 représentent la comparaison entre les spectres simulés par MCNP4C et les spectres expérimentaux des raies L obtenus pour les cibles de Pb et Au.

Dans les deux cas, on constate l'absence des deux raies L_α et L_β dans les spectres simulés. Une seule raie située à une énergie comprise entre celle de la raie L_α et celle de la raie L_β apparaît. La seule explication est que la base de données qui comprend les sections efficaces de fluorescence est incomplète dans le code MCNP4C.

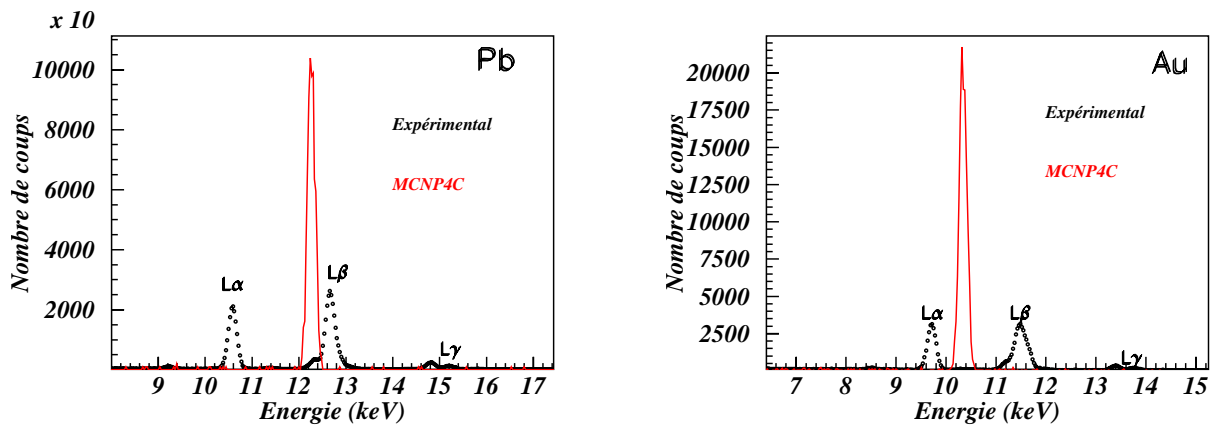


Figure III- 12 : Comparaison des spectres expérimentaux (noir) et des résultats de simulation MCNP4C (rouge) obtenus pour les cibles de Pb et Au.

III.2.2.2- Résultats avec le code GEANT4

Les courbes de la figure III- 13 représentent une comparaison entre les spectres simulés par GEANT4 et les spectres expérimentaux. Cette fois, les deux raies L_α et L_β sont présentes dans les spectres simulés.

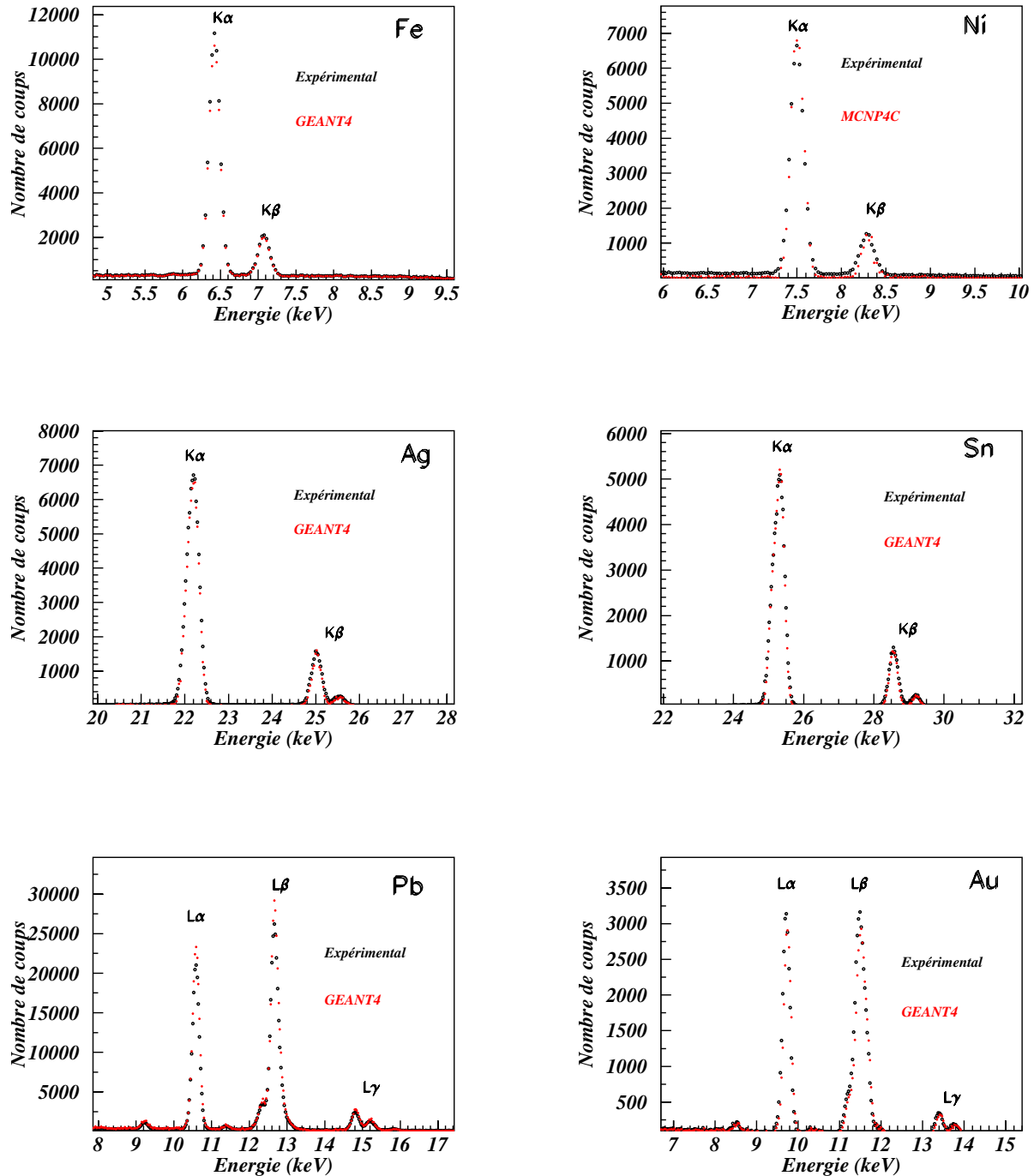


Figure III- 13 : Comparaison des spectres expérimentaux (noir) et des résultats de simulation GEANT4 (rouge) obtenus pour les cibles de Ag, Ni, Fe, Sn, Pb et Au.

Les tableaux III- 4 et III- 5 présentent les surfaces des pics déterminées sur les spectres simulés et expérimentaux. Les rapports des aires expérimentales et simulées pour les raies K_α et K_β des cinq cibles étudiées sont compris entre 0.92 et 1.09. Ce qui nous permet de conclure à un bon accord entre les valeurs simulées et expérimentales avec une incertitude maximale de 9%.

Les rapports des aires expérimentales et simulées pour les raies L_α et L_β des cinq cibles étudiées sont compris entre 0.96 et 1.02. Ce qui nous permet de conclure à un bon accord entre les valeurs simulées et expérimentales avec une incertitude maximale de 4%.

Cibles	Surfaces-raies K_α				Surfaces-raies K_β			
	E(keV)	Exp	Sim	Rap	E(keV)	Exp	Sim	Rap
Ti	4.5	13413	13867	0.96	4.9	2251	2340	0.96
Fe	6.5	67724	66797	1.01	7.05	11721	12792	0.92
Ni	7.47	41084	42752	0.96	8.265	7139	6504	1.09
Ag	22.19	71297	73143	0.97	24.94	13291	14433	0.92
Sn	25.17	70616	70512	1.01	28.48	13474	13523	0.99

Tableau III- 4 : Rapport des valeurs expérience / GEANT4
des surfaces des raies K_α et K_β .

Cibles	Surfaces-raies L_α				Surfaces-raies L_β			
	E(keV)	Exp	Sim	Rap	E(keV)	Exp	Sim	Rap
Pb	10.55	167380	170870	0.98	12.6	270834	281023	0.96
Ta	8.1	5168	5298	0.97	9.3	9678	9598	1.01
Au	9.7	25155	26013	0.96	11.44	38952	37988	1.02

Tableau III- 5 : Rapport des valeurs expérience / GEANT4
des surfaces des raies L_α et L_β .

La figure III- 14 représente la courbe d'efficacité intrinsèque du détecteur obtenue à partir des résultats de simulation par GEANT4 et MCNP4C et à partir des mesures expérimentales. Ces résultats sont comparés à la courbe d'efficacité théorique (voir chapitre II – équations II- 3 et II- 4).

Les résultats de simulation sont présentés pour GEANT4 (rouge) et MCNP4C (vert). Cependant les résultats pour MCNP4C sont donnés seulement pour les raies K_α et K_β car ce dernier ne génère pas convenablement les raies L des éléments lourds tels que Pb, Ta et Au. On remarque le bon accord entre les deux résultats de la simulation et également avec les mesures. Les erreurs sont calculées en tenant compte de l'erreur sur l'aire des pics, l'erreur sur l'intensité et l'erreur sur les angles solides Ω_1 et Ω_2 .

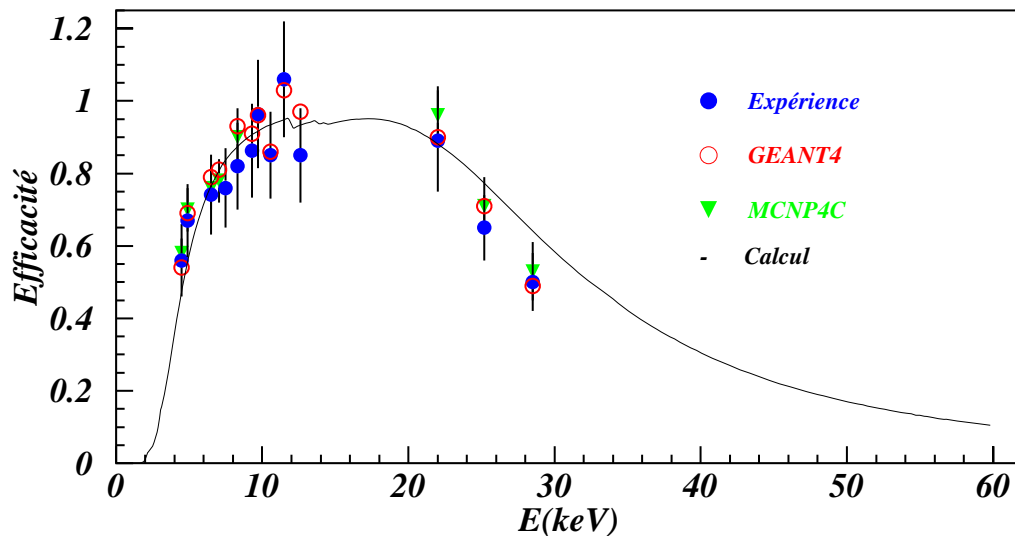


Figure III- 14 : Efficacité intrinsèque modélisée à partir du dispositif XRF.

III.3- Optimisation du système XRF

Dans l'analyse quantitative par XRF, le rapport signal sur bruit des raies émises représente un facteur important dans la quantification surtout pour la sensibilité de détection d'un élément donné dans un échantillon. Il est souhaitable de réunir les deux conditions suivantes :

- le spectre d'émission de la source utilisée pour l'excitation doit être simple et de préférence mono-énergétique,
- la contribution d'un pic Compton de la source d'excitation doit être éloignée des pics de fluorescence.

Dans le dispositif expérimental utilisé (figure III- 15), nous avons veillé à ce que le bruit de fond soit d'un niveau aussi faible que possible. En effet, la source d' ^{241}Am

utilisée est mono-énergétique et sa distribution Compton suffisamment éloignée des pics de fluorescence. Le détecteur est placé à 90° par rapport à la direction des photons incidents. Dans cette configuration le détecteur reçoit le minimum de diffusions Compton car la section efficace de diffusion Compton par unité d'angle solide pour des énergies de photons inférieures à 100 keV, passe par un minimum pour des angles de diffusion autour de 90° (voir chapitre I figure I- 3).

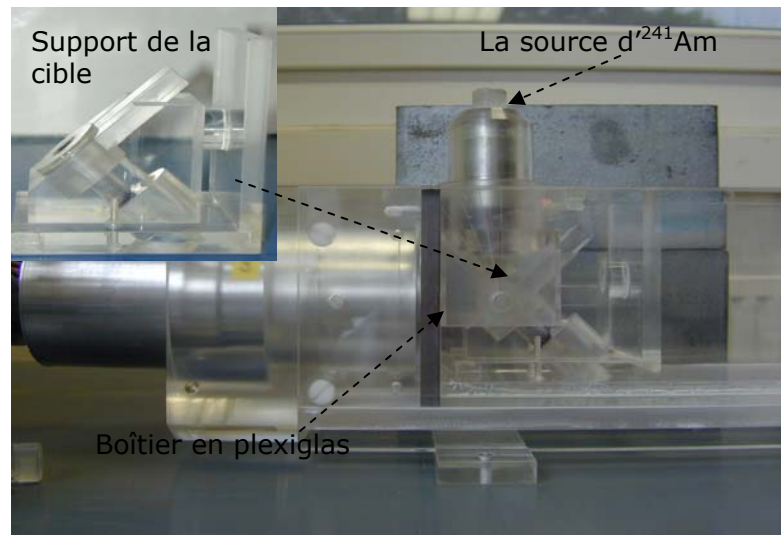


Figure III- 15 : Ancien montage expérimental.

Cependant, suite à une mesure expérimentale sur un échantillon de terre, figure III- 16, nous avons remarqué la présence d'un bruit de fond important généré par l'ensemble du montage (figure III- 15).

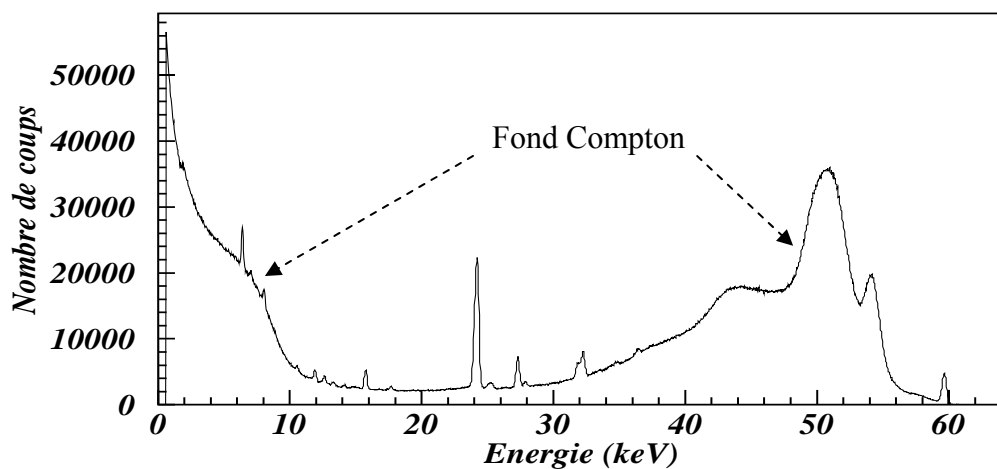


Figure III- 16 : Mise en évidence du bruit de fond généré par l'ensemble du dispositif expérimental.

Pour réduire la contribution des diffusions Compton du premier montage expérimental réalisé en plexiglas, nous avons eu recours à des simulations Monte Carlo en utilisant le code MCNP4C pour savoir où les diffusions Compton sont générées. Suite à plusieurs simulations, on a constaté que la source principale du bruit de fond dans les deux régions (0 à 8 keV et 40 à 60 keV) se trouve au niveau du support de la cible. Nous avons donc modifié la conception du support pour avoir un support plus simple avec le moins de matière possible, ce qui implique moins de diffusions (figure III- 17).

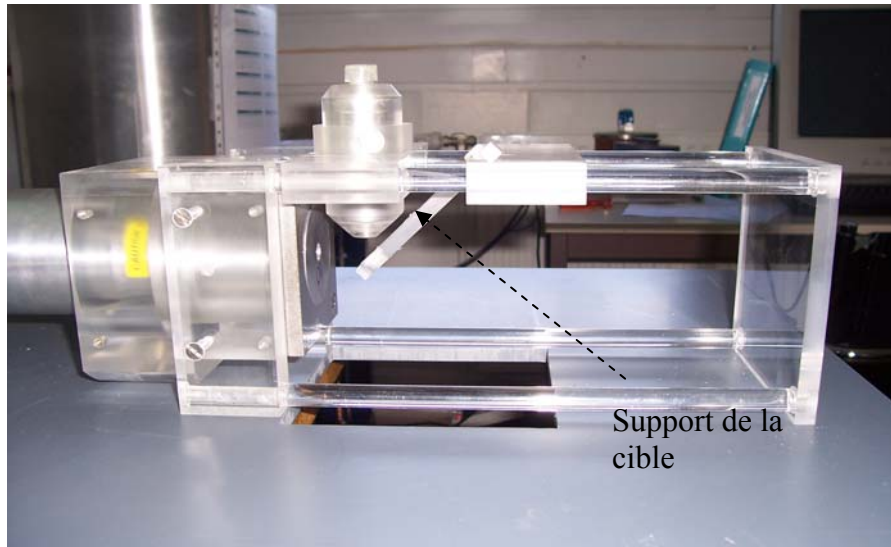


Figure III- 17 : Nouveau montage expérimental.

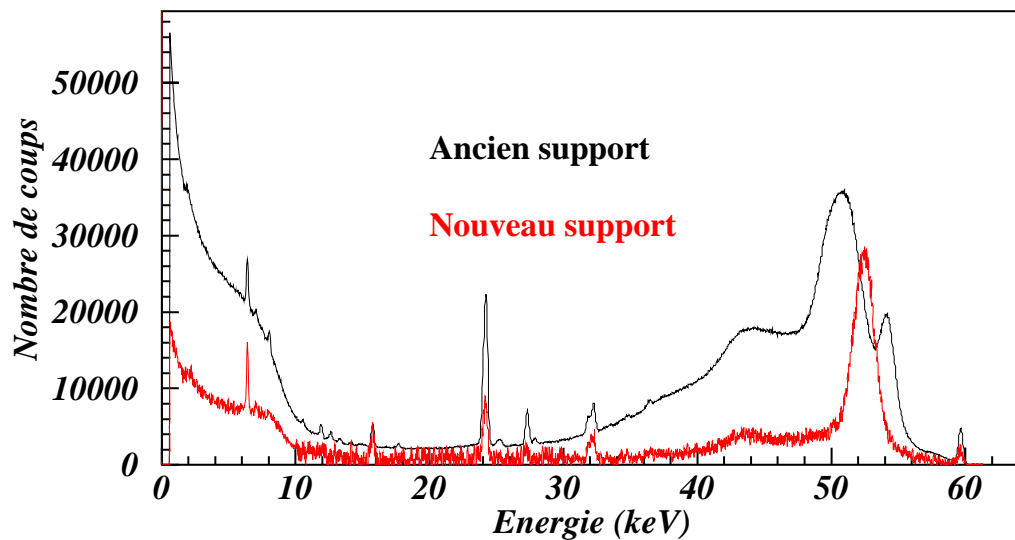


Figure III- 18 : Comparaison du bruit de fond entre l'ancien et le nouveau support [Mes-08].

Le bruit de fond avec le nouveau support est nettement plus bas qu'avec l'ancien (figure III- 18). Nous constatons une diminution du bruit de fond dans les deux régions mentionnées. Le fond Compton qui apparaît sur la figure est dû uniquement à la diffusion Compton au niveau de la cible.

Pour améliorer ce résultat en réduisant cette fois les diffusions Compton provenant de la cible, nous avons placé un collimateur en plomb devant la fenêtre d'entrée du détecteur. Ce collimateur se présente sous la forme d'une plaque de plomb de 7 mm d'épaisseur percée en son centre d'un trou de 10 mm de diamètre.

Les résultats des mesures effectuées avec et sans collimateur sont présentés sur la figure III- 19. L'intensité du fond dans les deux régions mentionnées a encore pu être réduite d'un facteur 2.

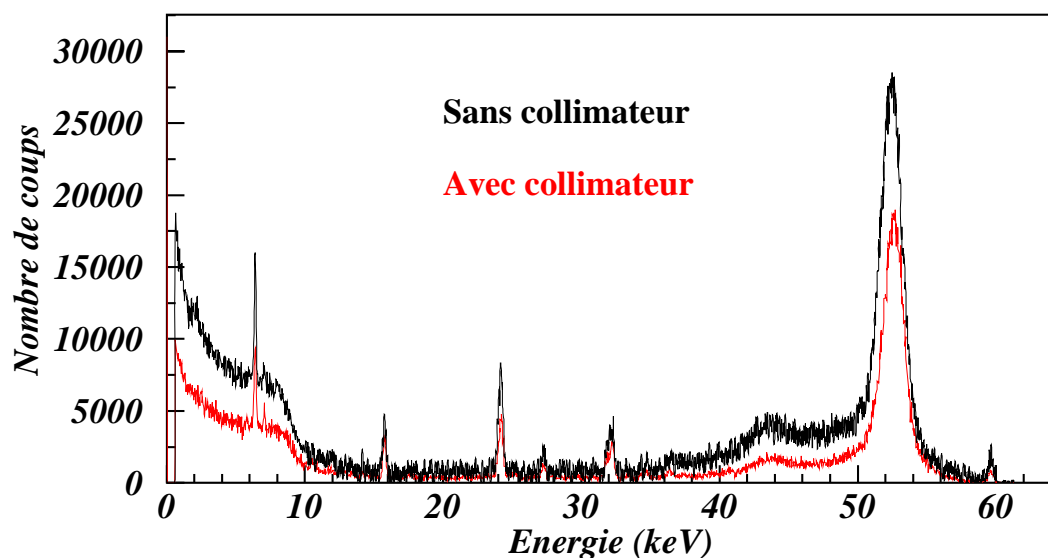


Figure III- 19 : Comparaison entre les mesures sans et avec collimateur.

Nous avons donc réussi à réaliser un montage expérimental satisfaisant qui pourra être utilisé pour des mesures quantitatives qui seront effectuées sur plusieurs échantillons environnementaux. Cette étude fera l'objet du chapitre IV.

Chapitre IV

Analyse quantitative multiélémentaire par XRF et par PIXE

IV.1- Analyse quantitative par XRF

IV.1.1 - Formalisme de calcul

IV.1.1.1- Calcul des concentrations

Sur la figure IV- 1, considérons un échantillon épais homogène d'épaisseur h , contenant l'élément fluorescent i avec une concentration C_i . Le faisceau primaire atteint l'échantillon avec un angle d'incidence ψ_1 . Les rayons X de fluorescence sont émis selon un angle d'émission ψ_2 .

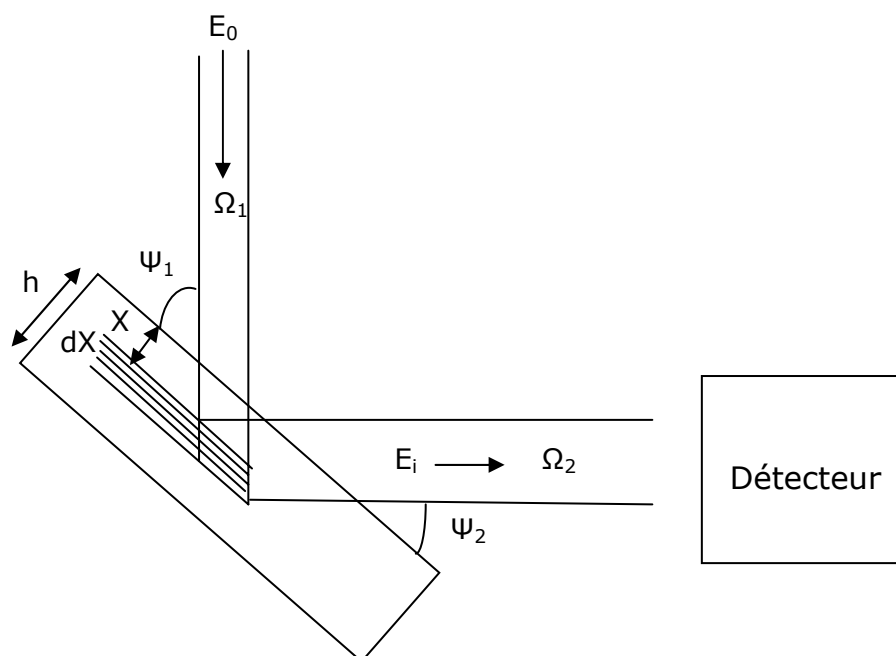


Figure IV- 1 : Schéma illustrant le principe de la fluorescence primaire.

L'intensité des rayons X, dI_h de la raie K_α caractéristique d'un élément i issue d'une épaisseur élémentaire dx de matériau située à une distance x de la surface, est le produit de cinq facteurs :

- f_1 qui représente l'intensité incidente atteignant l'épaisseur dx après atténuation à travers l'épaisseur $\frac{x}{\sin(\psi_1)}$:

$$f_1 = \phi(E_0) \exp\left[-\mu(E_0) \frac{x}{\sin \psi_1}\right] \quad (\text{IV- 1})$$

où $\mu(E_0)$ est le coefficient d'atténuation total de l'échantillon relatif aux rayonnements incidents.

- f_2 qui représente la quantité de rayonnements incidents absorbés par l'élément i :

$$f_2 = C_i \mu_i(E_0) \frac{dx}{\sin \psi_1} \quad (\text{IV- 2})$$

où $\mu_i(E_0)$ est le coefficient d'atténuation massique de l'élément i relatif aux rayonnements incidents.

- f_3 qui représente le facteur d'excitation du rayonnement X ici la raie K :

$$f_3 = \frac{r_K - 1}{r_K} \omega_K g_K \quad (\text{IV- 3})$$

où $\frac{r_K - 1}{r_K}$ est la probabilité d'excitation de la couche K , r_K est donné par l'équation

II- 9, ω_K est le rendement de fluorescence de la couche K et g_K est la probabilité d'émission de la couche par rapport à d'autres couches.

- f_4 qui représente la fraction des rayonnements de fluorescence interceptée par le détecteur :

$$f_4 = \frac{d\Omega_2}{4\pi} \quad (\text{IV- 4})$$

où $d\Omega$ est l'angle solide défini par le détecteur.

- f_5 qui représente la fraction des rayonnements de fluorescence absorbée dans l'épaisseur $\frac{x}{\sin \psi_2}$, transmise au détecteur :

$$f_5 = \exp\left[-\mu(E_i) \frac{x}{\sin \psi_2}\right] \quad (\text{IV- 5})$$

où $\mu(E_i)$ est le coefficient d'atténuation total de l'échantillon relatif aux rayonnements de fluorescence.

L'intensité de fluorescence I_h d'un échantillon d'épaisseur finie h est :

$$I_h = \int_0^h \frac{d\Omega_2}{4\pi} \frac{r_K - 1}{r_K} \omega_K g_K \rho_{ech} \mu_i(E_0) C_i \frac{1}{\sin \psi_1} \phi(E_0) \exp \left[-x \rho_{ech} \left(\frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2} \right) \right] dx \quad (IV- 6)$$

$$I_h = \frac{\Omega_2}{4\pi} C_i \sigma_i \phi(E_0) \frac{1}{\sin \psi_1} \frac{1 - \exp[-A_i h]}{A_i} \quad (IV- 7)$$

avec

$$A_i = \frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2} \quad (IV- 8)$$

et

$$\sigma_i = \frac{r_K - 1}{r_K} \omega_K g_K \mu_i(E_0) \quad (IV- 9)$$

A_i représente le coefficient d'atténuation total dans la matrice relatif aux rayonnements incidents et fluorescents et σ_i est la section efficace de production des rayons X.

En tenant compte de l'efficacité intrinsèque du détecteur ε_i , on peut définir l'intensité I'_h des rayons X de fluorescence détectés en fonction de la concentration C_i d'un élément i pour un temps d'acquisition t :

$$I'_h = I_h t \varepsilon_i \quad (IV- 10)$$

Le facteur de correction d'autoabsorption des radiations primaires d'excitation et des radiations de fluorescence dans la matrice est :

$$F_i = \frac{1 - \exp[-A_i h]}{A_i h} \quad (IV- 11)$$

En posant $T = \exp[-A_i h]$:

$$F_i = \frac{T - 1}{\ln T} \quad (\text{IV- 12})$$

où T est la transmittance qui définit la fraction de rayons X transmis à travers un échantillon d'épaisseur h .

IV.1.1.2- Calcul de l'autoabsorption

Les concentrations élémentaires pour chaque échantillon ont été calculées en utilisant l'équation (IV- 10) qui exprime l'intensité détectée en fonction de la concentration. Dans cette équation, tous les paramètres sont connus sauf le facteur de correction d'autoabsorption. Il existe plusieurs méthodes de calcul de ce coefficient. Nous n'en citerons que trois [Lib-69].

- La première méthode consiste à utiliser une cible de référence dite «irradiateur» contenant une concentration connue de l'élément fluorescent i , figure IV- 2.

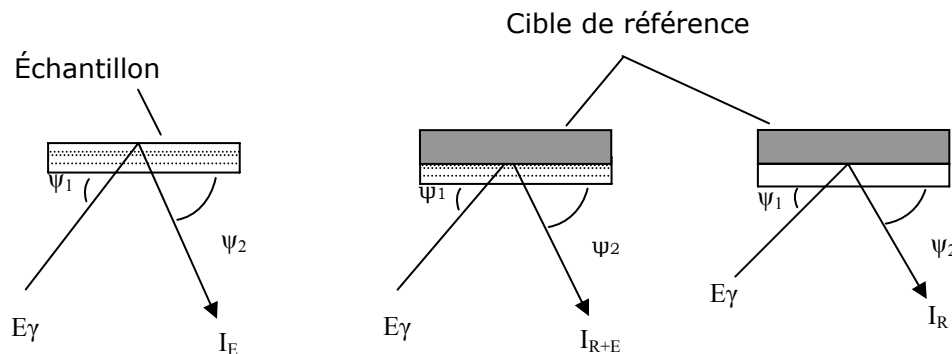


Figure IV- 2 : Calcul de l'autoabsorption en utilisant une cible de référence.

Les intensités mesurées sont respectivement : I_E lorsque l'échantillon est seul, I_{R+E} lorsque l'«irradiateur» est placé derrière l'échantillon et I_R lorsque « l'irradiateur » est seul. Dans ces conditions la transmittance est exprimée par :

$$T = \frac{I_{R+E} - I_E}{I_R} \quad (\text{IV- 13})$$

- La deuxième méthode consiste à préparer deux cibles, l'une d'épaisseur intermédiaire, l'autre d'épaisseur infinie (correspondant à une absorption de 99.9% des rayonnements) et à déterminer le rapport des intensités mesurées qui sont respectivement I_E et $I_{E, \infty}$:

$$\zeta = \frac{I_E}{I_{E,\infty}} \quad (\text{IV- 14})$$

et comme $T = 1 - \zeta$,

$$F_i = \frac{T - 1}{\ln T} = \frac{-\zeta}{\ln(\zeta - 1)} \quad (\text{IV- 15})$$

- La troisième méthode consiste à préparer deux cibles de masses m_1 et $m_2 = 2 m_1$. Les intensités mesurées sont respectivement I_1 et I_2 :

$$\zeta = \frac{I_2}{I_1} = 1 + T \quad (\text{IV- 16})$$

et

$$F_i = \frac{T - 1}{\ln T} = \frac{\zeta - 2}{\ln(\zeta - 1)} \quad (\text{IV- 17})$$

Dans ce travail, nous avons utilisé la troisième méthode pour la détermination de l'autoabsorption car c'était la plus simple à mettre en œuvre et la mieux adaptée à notre dispositif expérimental.

IV.1.2 - Etude expérimentale

IV.1.2.1- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est celui qui a été optimisé par simulation Monte Carlo et présenté sur la figure III- 19 du chapitre III. Les rayonnements gamma issus de la source ^{241}Am placée au-dessus de la cible dans un angle solide Ω_1 excitent les atomes d'un échantillon fixé sur un support en plexiglas. Les rayons X de fluorescence générés par l'échantillon, émis dans l'angle solide Ω_2 , sont analysés par une chaîne d'acquisition qui comporte le détecteur Si(Li), un préamplificateur, un amplificateur et une chaîne numérique DSA 1000 (convertisseur d'amplitude et analyseur multicanal). L'acquisition des spectres est pilotée depuis un PC par le logiciel Genie-2000.

IV.1.2.2- Nature des échantillons analysés

Dans l'objectif de la mise en œuvre d'un système XRF, et pour valider la méthode, les cibles choisies sont des étalons géostandards de diorite (DR-N), de basalte (BE-N) et de granite (AC-E) de compositions connues et un sol standard (AIEA-327) référencé par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA). Les

concentrations certifiées des éléments présents dans ces étalons sont données dans les tableaux IV- 1 et IV- 2.

	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
DR-N	9.27	24.66	1.41	5.04	0.65	0.17	6.78
BE-N	5.35	17.83	1.15	9.9	1.56	0.15	8.98
AC-E	7.78	32.83	3.73	0.24	0.007	0.0045	1.77
AIEA-327	-	-	0.206	0.30	0.0466	0.01178	0.234

Tableau IV- 1 : Concentrations certifiées en % des éléments majeurs pour les cibles utilisées.

	Ni	Cu	Zn	Ga	Pb	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba
DR-N	15	50	145	22	55	73	400	28	125	8	385
BE-N	267	72	120	17	4	47	1370	30	265	100	1025
AC-E	2	4	224	39	2	152	3	184	780	21	1400
AIEA-327	15.4	15.2	42.7	-	-	71	100	21.9	503	-	404

Tableau IV- 2 : Concentrations certifiées en ppm des éléments mineurs pour les cibles utilisées.

Nous avons réalisé des pastilles de 13 mm de diamètre et d'épaisseurs comprises entre 2 et 4 mm à partir de ces échantillons qui se présentaient sous forme de poudres à l'aide d'une presse. La pression exercée était de 4 tonnes par cm².

D'autre part, des mesures ont été effectuées sur des films dosimétriques de caractéristiques connues :

- un film photostimulable BaFBr(Eu)²⁺ commercialisé par Fuji,
- un film argentique AgBr commercialisé par Agfa.

IV.1.2.3- Irradiation des échantillons

En utilisant le nouveau dispositif expérimental, les quatre géostandards (BE-N, AC-E, DR-N, AIEA-327) et les deux films dosimétriques ont été irradiés.

L'acquisition des spectres par Genie-2000 a été réalisée avec au moins 10 000 coups accumulés dans les pics d'intérêt les plus intenses. Les résultats sont présentés sur les figures IV- 3 et IV- 4. Afin de calculer le nombre de coups dans chaque pic, les spectres ont été traités par le logiciel GF3.

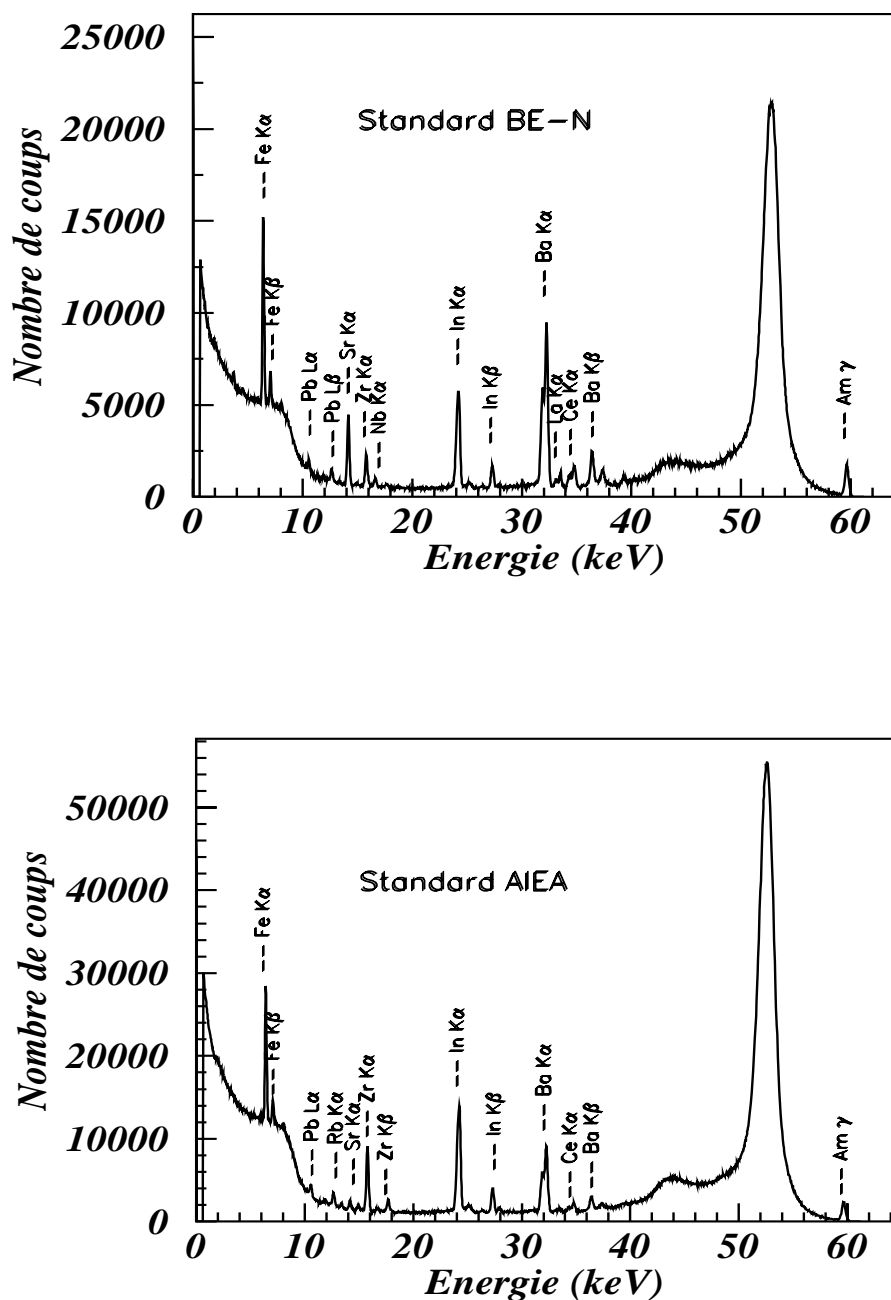


Figure IV- 3 : Résultats d'irradiation des deux échantillons BE-N et AIEA-327.

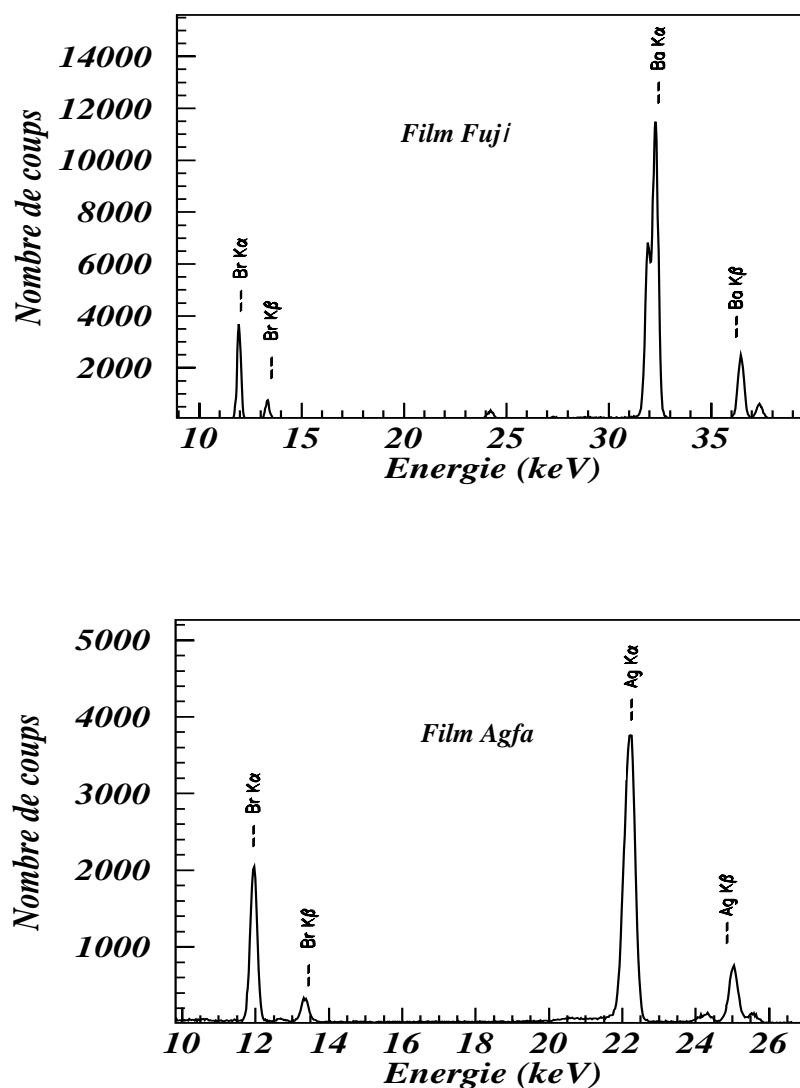


Figure IV- 4 : Résultats d'irradiation des deux films Fuji et Agfa.

IV.1.2.4- Calcul des concentrations

Les concentrations ont été calculées à partir de l'équation (IV- 10). Les paramètres de cette équation ont été mesurés pour chaque élément :

- Les angles solides Ω_1 et Ω_2 ont été mesurés suivant la géométrie représentée sur la figure II- 9 du chapitre II,
- ε_i est donnée par les résultats des calculs d'efficacité développés dans le chapitre II,
- σ_i est donnée par des tables de section efficaces [Pur-95],

- Le flux de photons primaire Φ est donné dans le tableau II- 3 du chapitre II,

- L'autoabsorption F_i des rayonnements de fluorescence a été mesurée expérimentalement en utilisant la troisième méthode décrite dans le paragraphe IV.1.1.2. Le tableau IV- 3 montre les résultats des mesures expérimentales de l'autoabsorption pour les différents éléments analysés dans les trois échantillons AIEA-327, BE-N et DR-N.

	Ba	Ce	La	Sr	Rb	Zr	Nb	Fe
AIEA-327	0.844	0.852	0.841	0.456	0.443	0.505	-	0.276
BE-N	0.68	-	-	0.32	-	0.34	0.4	0.3
DR-N	0.665	-	-	0.463	0.430	0.52	-	0.049

Tableau IV- 3 : Résultats des mesures expérimentales de l'autoabsorption pour les trois échantillons AIEA-327, BE-N et DR-N.

IV.1.2.5- Résultats et discussion

Le tableau IV- 4 récapitule les résultats du calcul des concentrations par la méthode XRF pour les trois géostandards (AIEA-327, BE-N et DR-N). La plupart des concentrations mesurées présentent un bon accord avec les valeurs certifiées. La mesure des concentrations pour le fer et le plomb n'est pas présentée du fait qu'une grande partie de la fluorescence de ces deux éléments provient de la composition du support de la source, ce qui complique à la fois l'analyse des spectres et le calcul de l'autoabsorption.

Les tableaux IV- 5 et IV- 6 résument les résultats des mesures des concentrations pour les deux films dosimétriques. Les concentrations calculées ont été déduites à partir de la fraction en masse de chaque élément dans chaque film. Les concentrations sont données en atome/cm² car les épaisseurs des deux films ne sont pas connues avec exactitude. Le facteur d'autoabsorption a été calculé de la même façon que pour les géostandards.

		Ba	Ce	La	Sr	Rb	Zr	Nb
AIEA-327	C _c	405	57.0	24.2	100	70.9	503	-
	C _m	427	57.2	26.1	111	65.9	530	-
	C _c / C _m	0.95	1.00	0.93	0.90	1.08	0.95	-
BE-N	C _c	1025	-	-	1370	-	260	105
	C _m	1173	-	-	1134	-	252	88.6
	C _c / C _m	0.87	-	-	1.21	-	1.03	1.18
DR-N	C _c	385	-	-	400	73.0	125	-
	C _m	398	-	-	402	69.5	133	-
	C _c / C _m	0.97	-	-	0.99	1.05	0.94	-

Tableau IV- 4 : Résultats obtenus par l'analyse XRF pour les trois standards.C_c = Concentrations certifiées, C_m = Concentrations mesurées, exprimées en ppm.

Film Fuji	Atome/cm ² (calculé)	Atome/cm ² (XRF)	(XRF)/ (Calculé)
Ba	1.16 10 ²⁰	1.09 10 ²⁰	0.94
Br	1.16 10 ²⁰	1.18 10 ²⁰	1.02
F	1.16 10 ²⁰	-	-

Tableau IV- 5 : Résultats de l'analyse XRF pour le film Fuji.

Film Agfa	Atome/cm ² (calculé)	Atome/cm ² (XRF)	(XRF)/(Calculé)
Ag	1.09 10 ²⁰	1.23 10 ²⁰	1.13
Br	1.09 10 ²⁰	1.15 10 ²⁰	1.03

Tableau IV- 6 : Résultats de l'analyse XRF pour le film Agfa.

IV.2- Analyse quantitative par PIXE

IV.2.1- Etude expérimentale

L'analyse PIXE a été réalisée en utilisant deux énergies d'excitation des protons, 2 MeV et 3.8 MeV afin d'exciter l'ensemble des éléments $Z > 17$ présents dans les échantillons. Pour les mesures à 3.8 MeV, un filtre d'aluminium de $100\ \mu\text{m}$ est placé devant le détecteur afin de réduire le taux de comptage. Le faisceau de protons collimaté à 2 mm de diamètre frappe la cible placée à 45° par rapport à la direction du faisceau. Le détecteur Si(Li) est placé à 90° par rapport à la direction du faisceau à une distance de 14.5 cm de la cible. Le détecteur à barrière de surface, destiné à la mesure des protons rétrodiffusés, est placé à 160° par rapport à la direction du faisceau, à une distance de 11.5 cm de la cible.

A l'intérieur de la chambre de réaction, les rayons X de fluorescence traversent un filtre de mylar de $25\ \mu\text{m}$ et une couche d'air de 4.5 cm avant d'atteindre la fenêtre de béryllium du détecteur Si(Li) (figure IV- 5). Le temps mort du détecteur est estimé à environ 6% pour un courant de faisceau de 10 nA. Le courant est maintenu dans la gamme 10-50 nA pour éviter les éventuels dommages pouvant se produire dans l'échantillon. L'acquisition des spectres est réalisée avec plus de 10 000 coups collectés dans les pics d'intérêt les plus intenses pour une meilleure statistique.

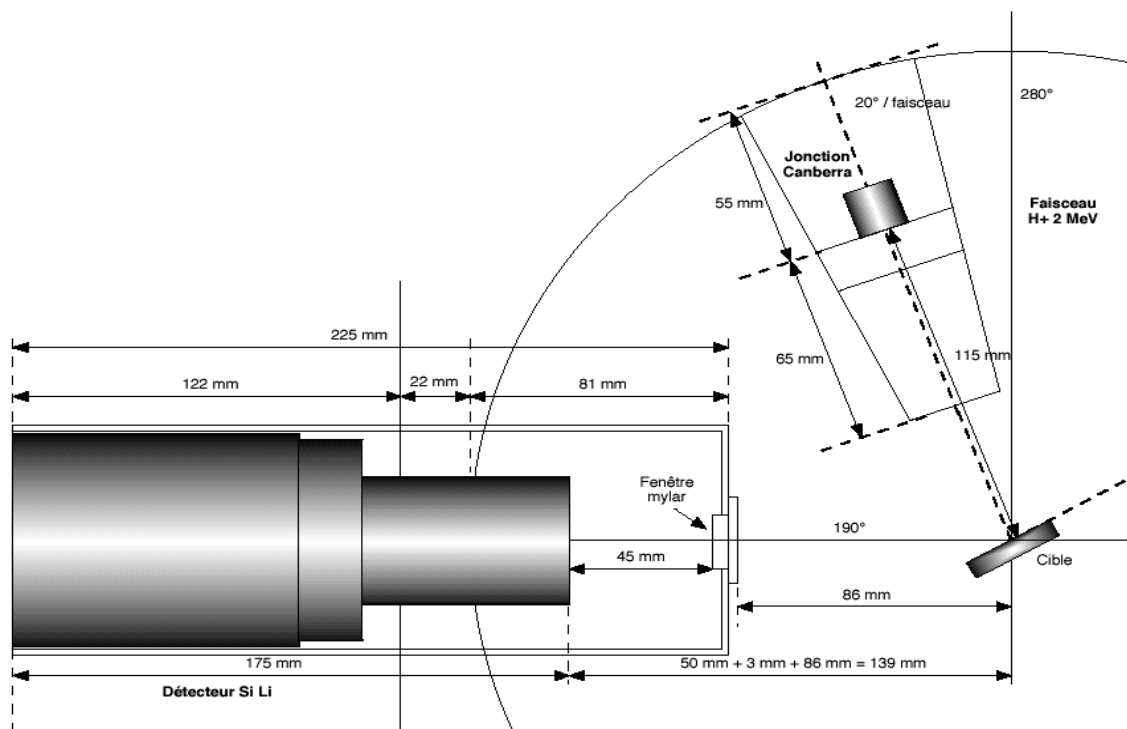


Figure IV- 5: Schéma de l'expérience PIXE.

IV.2.2- Irradiation des échantillons

Les résultats de l'irradiation des cibles (BE-N, AC-E, DR-N et AIEA-327) sont présentés sur les figures IV- 6 et IV- 7 pour les énergies 2 et 3.8 MeV.

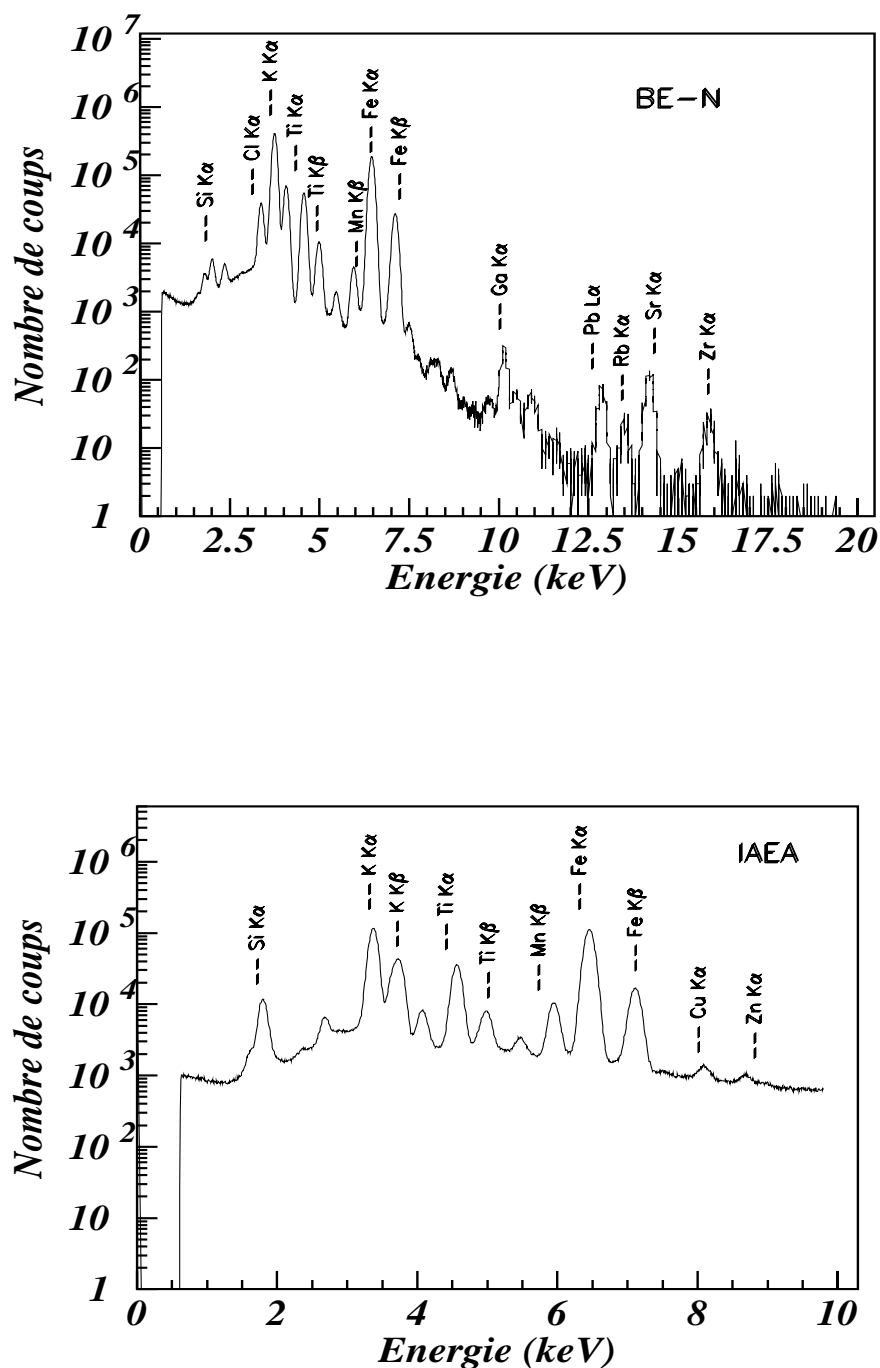


Figure IV- 6 : Echantillons géostandards BE-N et AIEA-327 irradiés par des protons de 2 MeV.

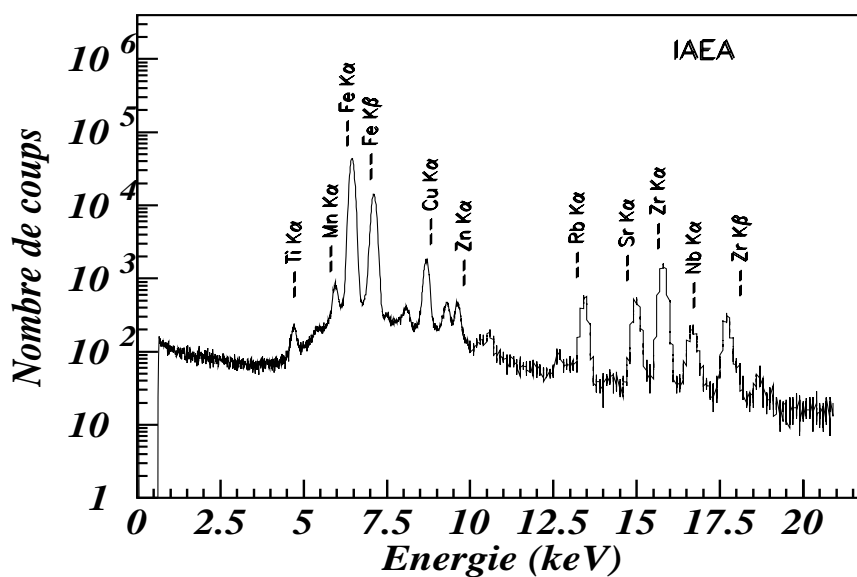
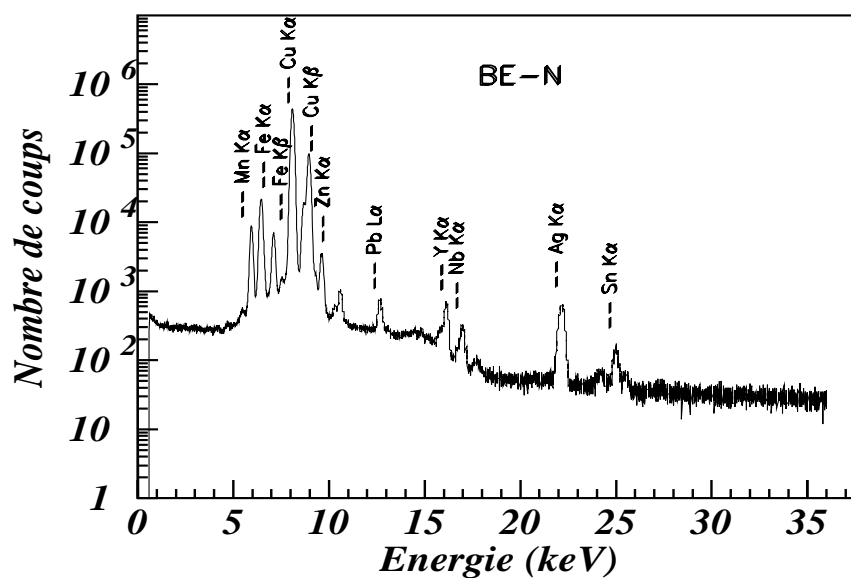


Figure IV- 7 : Echantillons géostandards BE-N et AIEA-327 irradiés par des protons de 3.8 MeV.

IV.2.3- Analyse des spectres de rayon X

IV.2.3.1- Dépouillement des spectres : le logiciel GUPIX

Le traitement des spectres de rayons X pour le calcul des surfaces et l'obtention des compositions chimiques quantitatives est réalisé à l'aide de la version 2005 du logiciel GUPIX développé par J. A. Maxwell, W. T. Teesdale et J. C. Campbell à l'université de Guelph (Ontario, Canada).

Nous présentons ici quelques généralités sur le fonctionnement du logiciel [Max-95] ainsi que les conditions dans lesquelles nous l'avons utilisé. Ce logiciel a été choisi car c'est actuellement l'un des plus répandus pour les analyses quantitatives en PIXE.

La fonction du logiciel GUPIX est de déterminer la surface des pics et la composition quantitative élémentaire par comparaison du spectre expérimental avec un spectre théorique ajusté par itérations. Ce dernier est obtenu en utilisant des bases de données comprenant les raies d'émission des différents éléments du tableau périodique.

Le spectre modélisé de l'échantillon est la somme de l'ensemble des spectres des éléments individuels.

a) Forme analytique d'une raie caractéristique

La réponse du détecteur est proche d'une Gaussienne décrite par l'expression :

$$G(E_i, E) = \frac{\text{Gain}}{S\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_i)^2}{2S^2}\right] \quad (\text{IV- 18})$$

où

- E est l'énergie de la raie caractéristique en eV,
- E_i est l'énergie correspondant au canal i, déterminée à partir de la droite de calibration :

$$E_i = E_0 + \text{Gain} \times i \quad (\text{IV- 19})$$

E_0 est l'énergie au canal 0,

S est la largeur du pic donnée par

$$S^2 = \left(\frac{\text{Bruit}}{2.3548} \right)^2 + 3.85 \times \text{FANO} \times E \quad (\text{IV- 20})$$

- Bruit est la contribution électronique à la largeur du pic. FANO est le facteur de Fano égal 0.114 pour le silicium,
- La valeur 3.85 représente l'énergie moyenne nécessaire pour produire une paire électron-trou dans le silicium.

La raie est normalisée de sorte que la somme sur tous les canaux soit égale à 1.

b) Forme analytique d'un groupe de raies caractéristiques

Un spectre composé d'un ensemble de raies d'un élément donné est décrit par une fonction de la forme suivante :

$$F(E) = A \sum_j R_j G(E_j, E) \quad (\text{IV- 21})$$

où A est le nombre total de coups dans toutes les raies du groupe et R_j sont les facteurs tenant compte des absorptions des rayons X dans la cible, dans l'air entre le détecteur et la cible et dans le détecteur.

c) Modélisation des spectres

Le spectre d'un élément chimique est constitué de l'ensemble de ses raies d'émission : K, L et éventuellement M. La base de données des raies X donne les caractéristiques de ces raies et leurs intensités relatives qui sont ajustées selon l'efficacité du détecteur, les filtres absorbants et les effets d'absorption de la matrice de l'échantillon. Pour reproduire le spectre d'un élément, il faut donc ajuster un seul paramètre : la hauteur de la raie gaussienne principale (généralement $K_{\alpha 1}$) et les hauteurs des autres raies seront déduites.

d) Traitement du bruit de fond

Dans le spectre calculé pour reproduire le spectre expérimental, le bruit de fond, essentiellement constitué du rayonnement de freinage des électrons secondaires, n'est pas modélisé.

Cette composante de bruit de fond est en fait éliminée du spectre expérimental par un filtre numérique. Ce filtre agit comme un filtre passe-bande pour éliminer les basses fréquences du spectre, c'est-à-dire un continuum, alors que les moyennes fréquences, c'est-à-dire les structures des raies, sont conservées. Ceci suppose que le bruit de fond varie suffisamment lentement pour être localement considéré comme linéaire et retiré du spectre. Cependant, ce filtre numérique modifie l'aspect des raies (figure IV- 8) et le spectre modélisé doit lui aussi être traité par ce filtre.

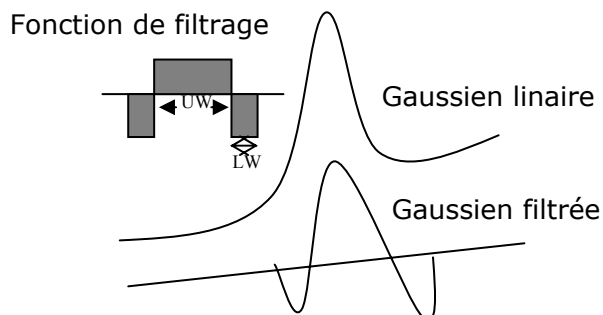


Figure IV- 8 : Filtre numérique utilisé par le logiciel GUPIX pour supprimer le bruit de fond d'un spectre et son effet sur un signal modèle composé d'une gaussienne et d'une contribution linéaire.

Le spectre expérimental est traité une fois en début de calcul. Par contre, comme le spectre numérique est recalculé à chaque itération du processus d'ajustement, il est retraité par le filtre numérique à chacune de celles-ci, pour que la comparaison calcul/expérimental se fasse entre les deux spectres filtrés.

e) Les paramètres d'ajustement

Le rôle du logiciel est de simuler un spectre et de le rendre le plus proche possible du spectre expérimental par itérations successives. Pour modéliser un spectre, cinq paramètres sont utilisés, auxquels s'ajoute le nombre d'éléments chimiques recherchés.

Trois paramètres sont utilisés pour la relation entre canaux et énergies (cette relation est généralement linéaire, un troisième terme est éventuellement introduit pour rendre compte de faibles écarts de linéarité). La largeur d'un pic est proportionnelle à la racine carrée de son énergie, ce qui introduit deux autres variables. Un seul paramètre supplémentaire par élément chimique présent est nécessaire, qui est la hauteur du pic de la raie principale de cet élément.

Une seconde étape de l'ajustement met en œuvre des calculs plus simples en utilisant des moindres carrés linéaires. Elle est réalisée individuellement pour chaque hauteur de raie principale d'un élément, en considérant les valeurs précédentes pour les autres éléments et pour les 5 paramètres caractérisant le spectre. Ceci étant, chaque hauteur de pic varie individuellement et si le meilleur ajustement donne une hauteur inférieure à zéro, celle-ci est mise à zéro pour cette itération mais l'élément n'est pas exclu de la procédure. Tous les éléments sont ajustés selon cette procédure et celle-ci est reprise itérativement jusqu'à ce que les hauteurs de pics ne soient pas modifiées d'une valeur supérieure à une valeur seuil entre deux itérations successives.

f) Estimation des erreurs

Le logiciel GUPIX calcule les aires des raies et les teneurs élémentaires ainsi qu'une estimation des erreurs sur la détermination de celles-ci. Trois erreurs sont données. L'erreur tenant compte de l'ajustement du spectre (lors de la seconde phase de calcul), l'erreur statistique sur le nombre de coups comptés, et une erreur systématique basée sur le recouvrement possible estimé entre les raies. Cette dernière est aussi donnée combinée avec l'erreur statistique pour indiquer une estimation plus générale de l'erreur. Un dernier type d'erreur est laissé à l'appréciation de l'utilisateur, il concerne l'erreur sur les paramètres donnés au programme pour obtenir les valeurs des concentrations (i. e. la constante utilisateur). Les différentes erreurs données par le logiciel fournissent à l'utilisateur une base lui permettant d'apprécier les teneurs obtenues.

Ces paramètres permettent au logiciel d'indiquer automatiquement un jugement sur la capacité à doser un élément "Y, N ou ?" : oui/non, avec pour les cas tangents, une troisième possibilité indiquant un jugement à la charge de l'utilisateur. Un exemple de calcul avec GUPIX pour l'échantillon BE-N est détaillé ci-dessous.

g) Application

L'exemple suivant montre les différents paramètres expérimentaux entrés dans GUPIX pour calculer les concentrations des éléments qui constituent l'échantillon BE-N.

Données expérimentales

- projectile : Proton H,
- charge intégrée : 60 μC ,
- énergie de proton : 3.8 MeV,
- angle (faisceau- cible) : 45°,
- angle (cible-Détecteur) : 45°
- structure de la matrice : cible épaisse de 3.3 mm

éléments recherchés dans la matrice (élément, raie)

- (K, K), (Ca, K), (Ti, K), (Mn, K), (Fe, K), (Ni, K), (Cu, K), (Zn, K),
(Rb, K), (Sr, K), (Y, K), (Zr, K), (Nb, K), (Ba, K).

filtres utilisés :

- Air et Mylar

Les paramètres d'ajustement :

- channel= $A_1 + A_2 * E + A_3 * E^2$ A(1, 2, 3): 10 32 0.058
- width=SQRT($A_4 + A_5 * E$) A(4, 5): 1.1 0.8

Résultats des calculs :

la figure IV- 9 représente l'exemple du spectre expérimental de l'échantillon BE-N traité par GUPIX et le tableau IV- 7 présente les résultats du calcul des concentrations.

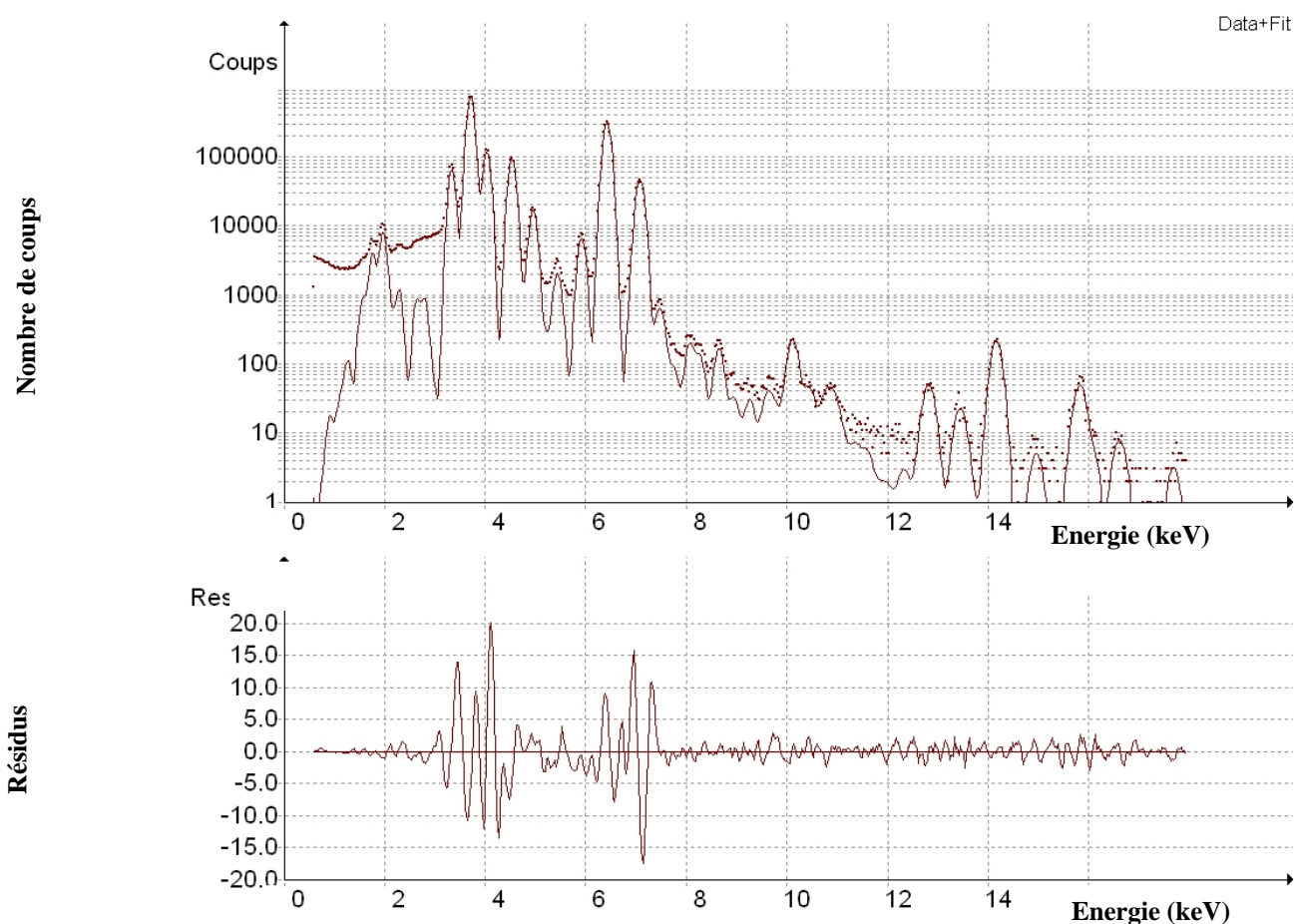


Figure IV- 9 : Résultat de l'ajustement pour le spectre PIXE de l'échantillon BE-N.

- haut : mesure (courbe points noir) – pics ajustés (courbe en traits pleins).
- bas : la distribution des résidus : écarts mesure / ajustement.

Elément	Surface de la raie	Fluorescence ($\mu\text{C/ppm}$) ⁻¹	Concentration GUPIX en ppm	Signature
K	401953 (633)	3991	13502(40)	Y
Ca	4943507 (2223)	3491	113424 (89)	Y
Ti	763785 (873)	2016	15155 (24)	Y
Mn	61323 (247)	1083	1371 (10)	Y
Fe	2960506 (1720)	876	74469 (52)	Y
Ni	7011 (83)	508	245 (7)	Y
Cu	1258 (35)	382	56 (6)	Y
Zn	1867 (43)	298	102 (5)	Y
Rb	479 (21)	44	167 (14)	Y
Y	0	26	0	N
Zr	302 (17)	21	228 (31)	Y
Nb	88 (9)	16	85 (18)	Y
Ba	0	0.47	0	N

Tableau IV- 7 : Résultats de l'analyse par GUPIX de l'échantillon BE-N.

IV.2.3.2- Détermination expérimentale de la concentration

Pour la méthode PIXE, les concentrations ont été calculées par l'équation (IV- 22) qui est analogue à celle donnée pour la méthode XRF (équation IV- 7) :

$$C = \frac{N}{n_p \cdot \varepsilon(E_x) \cdot \sigma_p \cdot W \cdot T(E_x) \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot F(E_x)} \quad (\text{IV- 22})$$

où C est la concentration de l'élément, N est le nombre de rayons X détectés, n_p est le nombre de protons qui arrivent sur l'échantillon, calculé à partir de la charge totale collectée lors de l'expérience, E_x est l'énergie de la couche atomique pour l'élément donné, W est le rendement de fluorescence pour les couches K et L, Ω est l'angle solide de détection et σ_p est la section efficace d'ionisation des protons.

L'erreur sur la concentration C est principalement donnée par l'erreur sur l'efficacité du détecteur, sur le nombre de rayons X comptés à l'intérieur de chaque raie et l'erreur sur l'angle solide Ω .

Dans cette équation, les deux facteurs importants sont la section efficace moyenne d'ionisation des protons σ_p et l'autoabsorption F des rayonnements de fluorescence à travers l'épaisseur de la cible. Nous décrivons ci-dessous, les méthodes de calcul de ces deux facteurs.

IV.2.3.3- Section efficace d'ionisation : Programme ISICS

Le programme ISICS (Inner-Shell Ionization Cross Sections) [Zhi-96] est un programme écrit en langage C. Il permet le calcul de la section efficace totale d'ionisation pour les différentes couches atomiques K, L et M lors de l'interaction d'une particule chargée avec la matière. Le code ISICS est développé sur deux modèles théoriques : le modèle PWBA [Mer-58] qui utilise l'approximation de Born pour décrire les lois d'interaction entre la particule incidente et l'atome cible, et le modèle ECPSSR [Bra-74] qui tient compte de la déviation du projectile par le champ coulombien du noyau, de la perturbation des états stationnaires atomiques par le projectile, des effets relativistes et de la perte d'énergie durant la collision.

IV.2.3.3.1- Modèle PWBA

Le premier modèle théorique utilisé pour décrire l'ionisation d'un atome par une particule chargée est le modèle de l'Approximation d'Onde Plane de Born PWBA (Plane Wave Born Approximation) élaboré pour la première fois par Merzbacher et Lewis en 1958. Dans ce modèle, l'ionisation d'une couche atomique après le passage d'un ion dans la cible est le résultat d'une interaction coulombienne inélastique. Il utilise la théorie des perturbations au premier ordre pour décrire l'interaction (projectile - électron lié à l'atome). Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

(i) L'ion incident est une charge ponctuelle de longueur d'onde inférieure à une unité atomique et de vitesse inférieure à la vitesse de l'électron atomique. Il est décrit par des fonctions d'ondes planes avant et après la collision.

(ii) L'électron atomique est décrit par des fonctions d'onde hydrogénoïde.

A partir de ces deux hypothèses, la section efficace d'ionisation d'une couche atomique s (n, l, j) de la cible (indice 2) par un projectile (indice 1) est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_s^{\text{PWBA}} = \sigma_{0s} \frac{1}{\eta_s} f(\eta_s; \theta_s) \quad (\text{IV- 23})$$

avec

$$\sigma_{0s} = \frac{(2j_{2s} + 1)4\pi a_0^2 Z_1^2}{Z_{2s}^4} \quad (\text{IV- 24})$$

et

$$f(\eta_s; \theta_s) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} dW \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{dQ}{Q} |F_{Ws}(Q)|^2 \quad (\text{IV- 25})$$

où

$$\theta_s = n_{2s}^2 \frac{I_{2s}}{R Z_{2s}^2}; \eta_s = \frac{1}{Z_{2s}^2} \left(4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar v}{e^2} \right)^2 = \frac{m_e E_1}{M_1 Z_{2s}^2 R} \quad (\text{IV- 26})$$

θ_s représente l'énergie de liaison réduite et η_s l'énergie réduite du projectile.

W correspond à l'énergie de l'électron et Q au transfert de moment et sont sans dimension.

$f(\eta_s; \theta_s)$ est l'amplitude de diffusion. $F_{Ws}(Q)$ est le facteur de forme de la transition.

Z_1, Z_{2s} représentent respectivement le numéro atomique du projectile et la charge effective du noyau de l'atome cible $Z_{2s} = (Z_2 - 0.3)$ pour la sous-couche L_1 et $Z_{2s} = (Z_2 - 1.45)$ pour les sous-couches L_2 et L_3 .

a_0 est le rayon de Bohr.

E_1 et M_1 sont respectivement l'énergie et la masse du projectile.

R est la constante de Rydberg (13.6 eV).

I_{2s} est l'énergie d'ionisation de la couche s .

En introduisant la notion de temps caractéristique de l'orbite s par rapport au temps de collision à travers la variable ξ qui permet de séparer le régime de collisions lente et rapide, avec :

$$\xi = \frac{2n_{2s}\sqrt{\eta_s}}{\theta_s} \quad (\text{IV- 27})$$

on obtient alors la forme suivante pour la section efficace d'ionisation :

$$\sigma_s^{\text{PWBA}} = \sigma_{0s} \frac{1}{\theta_s} F_s(\xi_s; \theta_s) \quad (\text{IV- 28})$$

IV.2.3.3.2- Modèle ECPSSR (modèle PWBA modifié)

Ce modèle a été proposé dans le but d'améliorer l'accord entre l'expérience et les calculs du modèle PWBA. Il consiste à tenir compte de quelques effets qui n'étaient pas considérés directement dans l'approximation de Born. Un des effets les plus importants qui a été négligé est la déviation coulombienne de la particule incidente par le noyau cible. En effet, cette interaction empêche toute pénétration profonde de la particule dans les orbitales internes, ce qui réduit la section efficace d'ionisation d'autant plus que la particule incidente est lente. De plus, dans l'approximation de Born, deux isotopes produisent la même section efficace. Or l'isotope le plus massif pénètre plus profondément dans les orbitales internes et devrait donc conduire à une plus grande section efficace. Toutefois, l'interaction coulombienne avec le noyau cible ne peut pas expliquer une si grande différence. En effet, on doit aussi tenir compte notamment des corrections venant de la perturbation des orbitales électroniques provoquée par le passage de la particule chargée incidente entraînant une augmentation de l'énergie de liaison des électrons. Ces corrections successives ont mené à la formulation du modèle ECPSSR qui corrige la section efficace d'ionisation calculée dans le cadre de l'approximation de Born. Outre les corrections d'énergie de liaison des électrons (PSS - Perturbed Stationary-States) et de déviation coulombienne par le noyau (C), les effets dus au caractère relativiste des électrons (R) et à la perte d'énergie de la particule incidente lors de l'ionisation (E) sont intégrés dans la formulation de la section efficace d'ionisation [Ouz-06].

IV.2.3.3.2.1- Correction de l'énergie de liaison

Lors des processus d'ionisation, les états atomiques sont perturbés par le passage des particules chargées incidentes. Dans le régime de faible vitesse, c'est-à-dire pour $\xi_s \ll 1$, les états stationnaires perturbés de l'électron de l'atome cible deviennent ceux d'une molécule diatomique avec une distance inter-nucléaire changeante. Quand $Z_1 \ll Z_2$, les états électroniques se rapprochent de ceux d'un atome de numéro atomique $Z_1 + Z_2$ qui peut être décrit par l'approximation de Born. L'énergie de liaison des électrons atomiques augmente, ce qui a pour conséquence une diminution de la section efficace d'ionisation. Toutefois, pour les régimes de vitesse intermédiaire ($\xi_s \approx 1$) et élevée ($\xi_s \gg 1$), la contribution principale pour la section efficace d'une orbite s provient de particules se trouvant dans des zones extérieures à cette orbite. La particule chargée va perturber l'état stationnaire en entraînant un effet dit de polarisation qui aura comme conséquence

une augmentation de la section efficace. On peut prendre en considération ces deux effets en corrigeant la section efficace de Born comme suit [Bas-73] et [Bra-74] :

$$\sigma_s^{\text{PSS}} = \sigma_s^{\text{PWBA}}((\xi_s / \zeta_s), \zeta_s \theta_s) \quad (\text{IV- 29})$$

où

$$\xi = 1 + \frac{2Z_1}{Z_{2s}\theta_s} (g_s(\xi_s) - h_s(\xi_s)) \quad (\text{IV- 30})$$

Les fonctions $g_s(\xi_s)$ et $h_s(\xi_s)$ traduisent l'augmentation ou la diminution de l'énergie de liaison suivant la nature de la collision (lente, intermédiaire ou rapide).

IV.2.3.3.2.2- Déviation coulombienne

Pour des particules lentes, l'approximation de Born donne des valeurs de sections efficaces qui peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux valeurs expérimentales. A basse énergie, cette différence provient du fait que l'approximation de Born néglige l'influence de la répulsion entre les noyaux de la particule incidente et de l'atome cible. Cette répulsion a pour conséquences un ralentissement de la particule incidente et une modification de sa trajectoire. On ne peut donc pas considérer la trajectoire des particules incidentes comme linéaire mais plutôt hyperbolique. On définit alors le coefficient $C_s(dq_{\min})$ qui représente la correction coulombienne [Ban – 59], [Bra-79] et [Lap-80] :

$$C_s(dq_{\min}) = (9 + 2L_2) E_{10+2L_2}(\pi dq_{\min}) \quad (\text{IV- 31})$$

$$\sigma_s^{\text{CPSS}} = C_s(dq_{\min} \xi_s) \sigma_s^{\text{PWBA}}(\xi_s / \zeta_s, \zeta_s \theta_s) \quad (\text{IV- 32})$$

d est la demi-distance de plus proche approche lors de la collision et q_{\min} le transfert minimum.

$E_k(x)$ est l'exponentielle intégrale d'ordre k , ici $k=10+2L_2$.

IV.2.3.3.2.3-Correction relativiste

Cette correction tient compte du caractère relativiste des électrons des orbites internes. Elle est particulièrement importante pour les électrons des atomes de Z élevé. On définit le facteur de correction de la masse relativiste de l'électron comme étant [Bra-79] et [Lap-81] :

$$m_s^R(\xi_s) = \sqrt{1 + 1.1y_s^2} + y_s \quad (\text{IV- 33})$$

Y_s , sans dimension, dépend de ξ_s et prend une paramétrisation avec des coefficients différents suivant les couches s .

La section efficace d'ionisation devient alors :

$$\sigma_s^{\text{CPSSR}} = C_s(dq_{\min} \zeta_s) \sigma_s^{\text{PWBA}} (\sqrt{m_s^R \xi_s / \zeta_s}, \zeta_s \theta_s) \quad (\text{IV- 34})$$

IV.2.3.3.2.4- Correction de la perte d'énergie

La dernière correction de la section efficace d'ionisation apportée à l'approximation de Born tient compte de la perte d'énergie de la particule incidente lors du processus d'ionisation. Ce processus est intégré dans la correction coulombienne par la formulation suivante [Lap-81], [Bra-81] et [Coh-85] :

$$C_s^E(dq_{\min}) = (9 + 2L_2) E_{10+2L_2} \left(\frac{2\pi dq_{\min}}{Z_s(Z_s + 1)} \right) \quad (\text{IV- 35})$$

$$Z_s = \sqrt{1 - \frac{4}{M_1 \zeta_s \theta_s} \left(\frac{\zeta_s}{\xi_s} \right)^2} \quad (\text{IV- 36})$$

Le terme soustrait dans la relation (IV- 36) représente le rapport de la perte d'énergie de la particule incidente lors de l'ionisation et de son énergie cinétique. On obtient finalement la section efficace d'ionisation dans le modèle ECPSSR :

$$\sigma_s^{\text{CPSSR}} = C_s^E(dq_{\min} \zeta_s) \sigma_s^{\text{PWBA}} (\sqrt{m_s^R (\xi_s / \zeta_s) \xi_s / \zeta_s}, \zeta_s \theta_s) \quad (\text{IV- 37})$$

Des valeurs des sections efficaces d'émission X des raies L_α , L_β , L_γ , L_i de cibles en Sm, Yb, Au et Pb ont été déterminées expérimentalement et comparées à celles données par les calculs théoriques utilisant ce modèle. Les résultats expérimentaux ont été obtenus en utilisant la méthode PIXE et en faisant varier l'énergie des protons incidents de 1 à 2.5 MeV [Ouz-06]. Les irradiations ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre II paragraphe 3.1.

IV.2.3.3.3- Applications

Les tableaux IV- 8, IV- 9 montrent une application du programme dans le but de calculer la section efficace totale d'ionisation de la couche K des éléments analysés pour des protons incidents de 2 et 3.8 MeV.

Ces résultats sont en bon accord avec les sections efficaces données par [Coh-85]. Dans la suite, la section efficace moyenne des protons a été calculée à partir des sections efficaces d'ionisation élémentaire fournies par le code ISICS.

E_p (MeV)	PWBA		ECPSSR	
	$\sigma_{ion}(b)$	$\sigma_t(b)$	$\sigma_{ion}(b)$	$\sigma_t(b)$
2				
K	$2.809 \cdot 10^3$	$3.9327 \cdot 10^2$	$2.7441 \cdot 10^3$	$3.8418 \cdot 10^2$
Ca	$1.9783 \cdot 10^3$	$3.2246 \cdot 10^2$	$1.9072 \cdot 10^3$	$3.1088 \cdot 10^2$
Ti	$1.0053 \cdot 10^3$	$2.1513 \cdot 10^2$	$9.4492 \cdot 10^2$	$2.0221 \cdot 10^2$
Mn	$3.8140 \cdot 10^2$	$1.1747 \cdot 10^2$	$3.4647 \cdot 10^2$	$1.0671 \cdot 10^2$
Fe	$2.7915 \cdot 10^2$	$9.4911 \cdot 10^1$	$2.5110 \cdot 10^2$	$8.5375 \cdot 10^1$
Ni	$1.5174 \cdot 10^2$	$6.1607 \cdot 10^1$	$1.3423 \cdot 10^2$	$5.4499 \cdot 10^1$
Cu	$1.1277 \cdot 10^2$	$4.9619 \cdot 10^1$	$9.9094 \cdot 10^1$	$4.3601 \cdot 10^1$
Zn	$8.3850 \cdot 10^1$	$3.9745 \cdot 10^1$	$7.3260 \cdot 10^1$	$3.4725 \cdot 10^1$
Rb	$1.1615 \cdot 10^1$	7.7473	$1.0101 \cdot 10^1$	6.7377
Sr	8.8784	6.1261	7.7572	5.3524
Y	6.8087	4.8342	5.9844	4.2489

Tableau IV- 8 : Section efficace (en barn) de la couche K donnée par ISICS pour les éléments analysés avec des protons de 2 MeV.

* σ_{ion} : section efficace d'ionisation de l'élément.

* σ_t : section efficace totale de production des rayons X.

E_p (MeV)	PWBA		ECPSSR	
3.8	$\sigma_{ion}(b)$	$\sigma_t(b)$	$\sigma_{ion}(b)$	$\sigma_t(b)$
K	$4.6942 \cdot 10^3$	$6.5718 \cdot 10^2$	$4.7859 \cdot 10^3$	$6.7002 \cdot 10^2$
Ca	$3.5242 \cdot 10^3$	$5.7444 \cdot 10^2$	$3.5745 \cdot 10^3$	$5.8265 \cdot 10^2$
Ti	$2.0232 \cdot 10^3$	$4.3297 \cdot 10^2$	$2.0302 \cdot 10^3$	$4.3446 \cdot 10^2$
Mn	$9.1066 \cdot 10^2$	$2.8048 \cdot 10^2$	$8.9870 \cdot 10^2$	$2.7680 \cdot 10^2$
Fe	$7.0344 \cdot 10^2$	$2.3917 \cdot 10^2$	$6.9045 \cdot 10^2$	$2.3475 \cdot 10^2$
Ni	$4.2411 \cdot 10^2$	$1.7219 \cdot 10^2$	$4.1203 \cdot 10^2$	$1.6728 \cdot 10^2$
Cu	$3.3114 \cdot 10^2$	$1.4570 \cdot 10^2$	$3.2023 \cdot 10^2$	$1.4090 \cdot 10^2$
Zn	$2.5861 \cdot 10^2$	$1.2258 \cdot 10^2$	$2.4898 \cdot 10^2$	$1.1802 \cdot 10^2$
Rb	$4.8824 \cdot 10^1$	$3.2565 \cdot 10^1$	$4.6306 \cdot 10^1$	$3.0886 \cdot 10^1$
Sr	$3.8815 \cdot 10^1$	$2.6782 \cdot 10^1$	$3.6843 \cdot 10^1$	$2.5422 \cdot 10^1$
Y	$3.0922 \cdot 10^1$	$2.1955 \cdot 10^1$	$2.9400 \cdot 10^1$	$2.0874 \cdot 10^1$

Tableau IV- 9 : Section efficace (en barn) de la couche K donnée par ISICS pour les éléments analysés avec des protons de 3.8 MeV.

IV.2.3.4- Section efficace moyenne d'ionisation

En raison de l'épaisseur des pastilles, un calcul de la section efficace moyenne σ_p en fonction de l'énergie cinétique des protons a été nécessaire. Pour cela des calculs de perte d'énergie ont été réalisés à l'aide du code TRIM [Bie-03] produit d'IBM. Dans le programme TRIM, on entre la composition de la cible et on choisit respectivement les protons d'énergie 2 et 3.8 MeV. Puis on étudie la variation de l'énergie des protons en fonction de l'épaisseur. La figure IV- 10 montre la perte d'énergie $|dE/dx|$ en fonction de l'épaisseur de la cible BE-N. Pour chaque élément, on calcule la section efficace totale d'ionisation en fonction de l'énergie à l'aide du code ISICS. On déduit ensuite une valeur moyenne du parcours des protons.

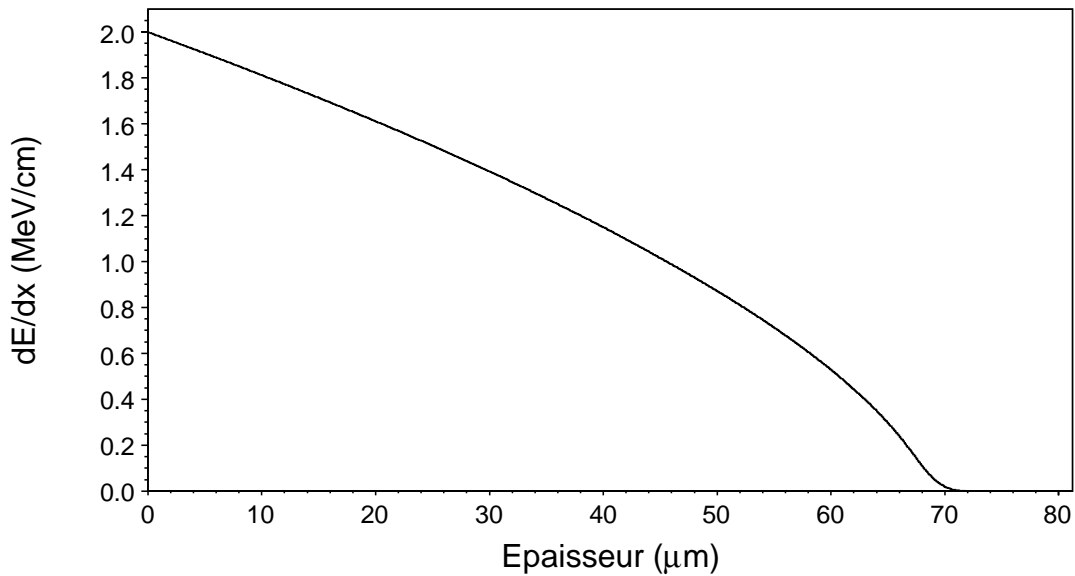


Figure IV- 10 : Pouvoir d'arrêt des protons dans la cible BE-N [Bie-03].

IV.2.3.5- Evaluation du facteur d'autoabsorption

Pour l'analyse PIXE, l'autoabsorption des rayons X de fluorescence produits dans la matrice a été simulée par le code MCNP. Pour un élément i , les rayonnements de fluorescence d'une raie donnée ont été simulés par le tally F1 dans les deux cas suivants :

- Pour un élément i , on simule l'intensité détectée I d'une raie de fluorescence en présence de tous les éléments de la matrice avec la densité correspondante.
- On simule l'intensité détectée I' d'une raie de fluorescence pour l'élément i seul avec une densité calculée à partir de la concentration de l'élément.

Cette méthode permet de simuler l'autoabsorption des rayons X de fluorescence pour un élément i à travers l'épaisseur d'une cible en calculant le rapport R , ce qui permet par la suite de déduire le facteur d'autoabsorption F :

$$R = \frac{I}{I'} = \exp(-d_i A_i) \quad (\text{IV- 38})$$

IV.2.3.6- Résultats et discussion

Les résultats de l'analyse par la méthode PIXE sur les quatre géostandards sont donnés dans les tableaux IV- 10, IV- 11, IV- 12 et IV- 13 [Mes-09]. Ils montrent que les concentrations des éléments majeurs et mineurs obtenus sont en bon accord avec les valeurs certifiées et celles données par le logiciel GUPIX.

		E _p =2 MeV		E _p =3.8 MeV	
AIEA-327	certifiées	mesurées	GUPIX	Mesurées	GUPIX
K	20640	20740 (3111)	22218 (22)	-	-
Ca	30000	48700 (7305)	53180 (35)	-	-
Ti	4660	4710 (706)	4050 (10)	-	-
Mn	1178	1526 (228)	1454 (8)	998 (149)	800 (5)
Fe	23440	25565 (3834)	20510 (26)	16283 (2442)	13485 (17)
Ni	15.4	21.5 (3)	22.4 (7)	-	11 (23.5)
Cu	15.2	60 (9)	138 (7)	51 (8)	52 (2.5)
Zn	42.7	48 (7)	94 (10)	37 (6)	46 (4)
Rb	71	67 (10)	67 (8)	63 (10)	66 (29)
Sr	100	138 (21)	117 (29)	102 (15)	92 (28)
Y	21.9	-	24 (40)	23 (4)	39 (65)
Zr	503	409 (62)	458 (58)	570 (85)	578 (74)
Ba	404	-	-	483 (72)	-

Tableau IV- 10 : Valeurs des concentrations obtenues par PIXE pour le géostandard AIEA-327 (données en ppm).

		$E_p = 2 \text{ MeV}$		$E_p = 3.8 \text{ MeV}$	
DR-N	certifiées	mesurées	GUPIX	Mesurées	GUPIX
K	14100	13611 (2041)	16001 (27)	-	-
Ca	50400	46725 (7008)	61723 (72)	-	-
Ti	6500	5447 (817)	7020 (18)	-	-
Mn	1700	1384 (207)	1595 (9)	1392 (208)	1223 (7)
Fe	67800	55958 (8393)	63692 (81)	39226 (5883)	25223 (32)
Ni	15	15 (3)	14.5 (5)	-	13 (4)
Cu	50	60 (9)	68 (4)	41 (6)	-
Zn	145	145 (22)	133 (11)	144 (22)	54 (4.5)
Rb	73	61 (9)	134 (57)	81 (12)	88 (38)
Sr	400	392 (59)	440 (134)	378 (57)	381 (88)
Y	26	23 (4)	15 (3)	30 (5)	-
Zr	125	106 (16)	96(57)	82 (12)	110 (14)

Tableau IV- 11 : Valeurs des concentrations obtenues par PIXE pour le géostandard DR-N (ppm).

$E_p=3.8$ MeV			
AC-E	certifiées	Mesurées	GUPIX
K	37300	-	
Ca	2400	-	
Ti	700	-	
Mn	450	377 (56)	360 (78)
Fe	17000	13628 (2044)	11895 (32)
Ni	2	-	3 (1)
Cu	4	-	5 (1)
Zn	224	276 (42)	88 (7)
Rb	152	153 (23)	143 (61)
Sr	3	3 (0.45)	-
Y	184	175 (26)	197 (20)
Zr	780	800 (120)	812 (98)
Nb	110	98 (15)	104 (15)
Ba	55	70 (11)	-

Tableau IV- 12 : Valeurs des concentrations obtenues par PIXE pour le géostandard AC-E (ppm).

$E_p=2$ MeV			
BE-N	certifiées	mesurées	GUPIX
K	11500	11875 (1781)	13502 (40)
Ca	99200	110391 (16558)	113424 (89)
Ti	15600	13677 (2051)	15155 (24)
Mn	1550	1200 (180)	1371 (10)
Fe	89800	82931 (12439)	74469 (52)
Ni	267	267 (40)	245 (7)
Cu	72	74 (11)	56 (6)
Zn	120	75 (11.5)	102 (5)
Rb	47	53 (8)	167 (14)
Zr	260	260 (39)	228 (31)
Nb	105	119 (84)	84 (18)
Ba	1025	1120 (168)	-

Tableau IV- 13 : Valeurs des concentrations obtenues par PIXE pour le géostandard BE-N (ppm).

L'analyse de l'ensemble des résultats montre quelques écarts entre les valeurs standards et celles obtenues par mesures. Certaines raies de petite aire souffrent du voisinage des raies de très forte statistique. Comme toutes les raies précédant une raie beaucoup plus intense (Mn, voisin de Fe, et parfois K, voisin de Ca), la définition de la raie est sensible à la variation du niveau du bruit de fond induite par le plateau et à la définition d'éventuels paramètres de trainée de la raie voisine. D'autres erreurs sont favorisées par la complexité du spectre. Un dépouillement convenable dans la région qui s'étend des raies K du Ni jusqu'aux raies L_α du Pb exige une bonne précision sur les rapports d'intensité, et donc sur les efficacités et les paramètres d'absorption. La mauvaise estimation des épaisseurs des absorbants, surtout lorsqu'il s'agit de l'énergie de protons de 3.8 MeV, peut avoir une influence significative sur le nombre de rayonnements de fluorescence comptés à l'intérieur d'une raie ainsi que sur les résultats des calculs. Enfin, une autre source d'erreurs est la mauvaise estimation de la valeur de la section efficace moyenne calculée à partir du pouvoir d'arrêt.

Conclusion générale

Ce travail a porté principalement sur la recherche et développement dans le domaine de l'analyse quantitative multiélémentaire. Il concerne le développement d'une chaîne d'analyse par la méthode XRF (X-Ray Fluorescence). Pour cette étude, la courbe d'efficacité du détecteur a été caractérisée dans l'intervalle d'énergie comprise entre 0 et 60 keV. Vu la sensibilité de la méthode l'ensemble du dispositif expérimental a été optimisé pour réduire au minimum le bruit de fond généré par les rayonnements de diffusions issus de la source d'excitation (^{241}Am). Le système mis au point a été validé à la fois par des mesures expérimentales de plusieurs échantillons certifiés de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique et par des analyses PIXE.

La première partie de la thèse traite la caractérisation de la fonction de réponse du détecteur Si(Li). Des mesures expérimentales ont été réalisées et complétées par des calculs de modélisation de type Monte Carlo en utilisant dans un premier temps le code MCNP Monte Carlo (Monte Carlo N-Particles) du Laboratoire National de Los Alamos et GEANT du CERN puis le code GEANT4. Le protocole expérimental de la mesure de la fonction de réponse du détecteur Si(Li) comportait trois méthodes :

- en analysant les spectres des raies K et L de différentes sources radioactives calibrées (^{55}Fe , ^{133}Ba , ^{137}Cs et ^{241}Am),
- par XRF, en utilisant une source radioactive ^{241}Am pour analyser différentes cibles minces d'éléments purs (Ti, Ni, Fe, Ta, Au, Ag, Pb et Sn),
- par PIXE, en bombardant des cibles minces ($10 < Z < 90$) élaborées par nébulisation, avec un faisceau de protons de 2 MeV.

Des cibles minces ont été utilisées afin d'éviter les effets secondaires, l'autoabsorption des rayons X dans l'échantillon et le bruit de fond dans le spectre de désexcitation rendant le dépouillement délicat.

Les résultats expérimentaux ont également été comparés à des calculs de modélisation Monte Carlo par MCNP et par GEANT. Ces codes testés au laboratoire sont actuellement reconnus par les communautés de physique subatomique et du milieu médical pour l'étude du transport de particules et de photons. Ils permettent de simuler "l'histoire" d'une particule individuelle dans un milieu atténuateur, en tenant compte de la géométrie du dispositif expérimental et du caractère probabiliste des différents processus physiques associés à l'interaction de la particule avec le volume traversé. Cet historique prend en compte les éventuelles particules secondaires et s'arrête dès lors que l'énergie de la particule est en-

dessous d'un niveau seuil ou atteint une zone de réjection. Dans notre cas, nous sommes intéressés par le suivi des photons qui permet de remonter au calcul de grandeurs d'intérêt tels que les fluences, les taux de réactions et les rendements de fluorescence et de détection.

Les premiers résultats de simulation obtenus par les versions MCNP4C et GEANT4 étaient comparables. Mais ils étaient en désaccord avec les mesures expérimentales. Nous avons alors eu recours à des mesures par radiographie pour vérifier le schéma du montage du détecteur fourni par le constructeur.

Des radiographies du détecteur Si(Li) par rayons X et par rayons gamma de ^{60}Co ont été effectuées respectivement au Service de Médecine Nucléaire du CHU de Strasbourg et au CEA Saclay. Ceci a permis de déterminer avec précision la taille et la position du cristal. Après correction de ces paramètres, nous avons obtenu un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation.

Au cours de cette première partie, nous avons réussi à caractériser notre système de détection par la maîtrise des paramètres géométriques du détecteur et la caractérisation de son efficacité intrinsèque, ce qui permettra d'effectuer des analyses quantitatives sur des échantillons environnementaux.

La deuxième partie de la thèse consiste à optimiser l'ensemble du dispositif expérimental pour réduire le bruit de fond dans la chaîne d'acquisition. Le but de ce travail était de définir une géométrie simple pour laquelle il y a moins de bruit de fond collecté à l'intérieur du détecteur. A cette fin, des simulations Monte Carlo ont été effectuées en faisant des tests sur l'ensemble du dispositif expérimental pour déterminer la source principale du bruit de fond et par la suite définir une géométrie optimale pour laquelle il y a moins de diffusions qui arrivent sur le détecteur. Ce travail a abouti à la conception d'un nouveau système expérimental pour effectuer des analyses quantitatives par fluorescence X à la base de la méthode XRF ; par la suite ce système a été testé et validé.

La troisième partie de ce travail de thèse a consisté à utiliser la fonction de réponse du détecteur en analysant divers échantillons par XRF et PIXE afin de vérifier la validité de la méthode. Des échantillons de roches, géostandards de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), ont été analysés. A partir de ces échantillons se présentant sous forme de poudres, nous avons réalisé des pastilles de 13 mm de diamètre et d'épaisseurs comprises entre 2 et 4 mm.

Pour la méthode XRF, il fallait tenir compte de l'effet de matrice qui se traduit par une autoabsorption des rayons X produits dans l'échantillon. Celle-ci a été déterminée expérimentalement et par simulation avec le code MCNP. Les spectres ont été traités par le programme d'analyse des données GF3 assurant une très bonne déconvolution des multi-raies.

Pour la méthode PIXE, des protons de 2.0 et 3.8 MeV ont été utilisés pour irradier ces mêmes échantillons afin d'exciter l'ensemble des éléments ($Z > 17$). En raison de l'épaisseur des cibles, un calcul de la section efficace moyenne en fonction de l'énergie cinétique des protons a été nécessaire. Des calculs théoriques à l'aide du modèle « ECPSSR » qui tient compte de la déviation du projectile par le champ coulombien du noyau, la perturbation des états stationnaires atomiques par le projectile, les effets relativistes et la perte d'énergie durant la collision ont été effectués pour la détermination des sections efficaces d'ionisations. Pour l'exploitation des spectres de désexcitation X, nous avons utilisé le code GUPIX fourni par J.L. Campbell de Université de Guelph au Canada. Cet outil validé par des tests d'inter-comparaisons internationales fonctionne par essais successifs, en optimisant les concentrations jusqu'à ce que spectres expérimental et simulé se superposent parfaitement. Il permet de séparer le chevauchement des raies avec une grande précision. La correspondance entre hauteur des raies et concentrations des éléments fait appel à des calculs numériques complexes.

Les résultats des mesures expérimentales des concentrations par PIXE sont en accord avec les valeurs des concentrations certifiées. L'objectif qui a été défini pour la caractérisation de la chaîne d'analyse multiélémentaire XRF a été atteint. Dans l'avenir, ce système pourra servir au groupe RaMsEs/IPHC pour l'analyse de divers échantillons environnementaux.

Références bibliographiques

- All-06 J.Allison, K.Amako, J. Apostolakis & all.
IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE, VOL.53, NO. 1,
FEBRUARY 2006.
- Ban-59 J. Bang and J. M. Hansteen
K.Dan .Vidensk.Selck.Mat. Fys. Medd. 31 N° 13 (1959).
- Bas-73 G. Basbas, W. Brandt, R.Laubert
Phys. Rev. A 7 983 (1973).
- Bé-07 M.M. Bé, V. Chisté, C. Dulieu, N. Coursol & F. Lagoutine
Mini Table de Radionucléides, EDP Sciences 2007, p 24.
- Bea-67 J. A. Bearden
X-Ray Wavelengths, Rev. Mod. Phys. 39, 78 (1967).
- Bie-03 J.P.Biersack, J.F.Ziegler
Code SRIM-2008. <http://www.srim.org/>
- Bou-98 Christian BOURGEOIS
Interaction particules - matière - Fluctuations statistiques
Technique de l'ingénieur, Dossier : AF3532, juillet 1998
- Bra-74 W. Brandt and G. Lapicki
Phys. Rev. A 10 474 (1974)
- Bra-79 W. Brandt and G. Lapicki
Phys. Rev. A 20 465 (1979)
- Bra-81 W. Brandt and G. Lapicki
Phys. Rev. A 23 1717 (1981)
- Bri-00 J.F. Briesmeister
Code, Version 4C, LA-13709-M, Los Alamos National Laboratory (2000).
- Che-07 V.P. Chechev & N. Kuzmenko
Mini Table de Radionucléides, EDP Sciences 2007, p 72.

- Coh-85 D.D. Cohen & M. Harrigan
Atomic Data and Nuclear Data Tables. 33, 255-343 (1985).
- Eva-55 R.D.Evans
The Atomic Nucleus
- Fol-74 F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus & K. Emp
Nucl. Instr. Meth. 116, p. 487-499 (1974).
- Gor-72 B.M. Gordon & H.W. Kramer
J. Radioanal. Chem.12, 181 (1972)
- Han-73 J.S. Hansen, J.C. McGeorge, D. Nix, W.D. Schmidt-Ott, I. Unus & R.W. Fink
Nucl. Instrum. Meth. 106, 365-379 (1973).
- Hei-78 C. Heitz, M. Kwadow & D.Tenorio
Nucl. Instr. Meth. 149, 483-488 (1978)
- Hei-86 C. Heitz, G. Lagarde, A.Pape, D. Tenorio, C. Zarate, M. Menu, L. Scottee, A. Jaidar, R. Alviso & V. Gonzalez
Nucl. Inst. Meth. B, 14, 93-98 (1986)
- Hel-07 R.G. Helmer
Mini Table de Radionucléides, EDP Sciences 2007, p 75.
- Joh-76 S.A.E. Johansson & T.B. Johansson
Nucl. Instr. Meth. 137 (1976) 473
- Joh-98 S.A.E. Johansson & J.L.Campbell
PIXE – A Novel Technique for Elemental Analysis, Wiley, Chichester (1998).
- Jol-71 R. K. Jolly, H. B. Jr. White
Nucl. Instrum. Meth. 97, 103-105 (1971)
- Kam-96 Kamboj & Bernd Kahn
Health Physics-April 1996, Volume 70, Number4, pp 512-519.

- Kar-03 D.Karamanis
Nucl.Inst. and meth. 505(2003) 282-285.
- Kra-79 M. O. Krause
Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells," J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 307 (1979).
- Lap-80 G. Lapicki, L. Laudert and W.Brandt
Phys. Rev.A 22 1889 (1980)
- Lap-81 G. Lapicki, A. Zander
Phys. Rev.A 23 2072 (1981)
- Lép-08 M. C. Lépy, J. Plagnard & L. Ferreux
Applied Radiation and Isotopes. 66, 780-785 (2008)
- Lub-69 A.Lubecki
J. Radioanal. Chem. 3, 317, (1969)
- Max-95 J. A.Maxwell, W. J.Teesdale et J. L. Campbell
The Guelph PIXE software package II, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 407-421, (1995)
- Mer-58 E. Merzbacher & H.W. Lewis
Encyclopedia of physics. 166-192(1958)
- Mer-58 E. Merzbacher and H. Lewis
Hand. Phys. 34 166 (1958)
- Mes-07 Caractérisation de la fonction de réponse d'un détecteur Si(Li) pour la détection des rayons X
M. Mesradi, D. Raiser, A. Nourreddine, A. Pape, A. Sellam
Rencontres Jeunes Chercheurs, 8 - 12 janvier 2007 Les Houches (France)
- Mes-08 Experimental characterization and Monte Carlo simulation of Si(Li) detector efficiency by radioactive sources and PIXE
M. Mesradi, A. Elanique, A. Nourreddine, A. Pape, D. Raiser, A. Sellam
Applied Radiation and Isotopes, 66 (2008) 780-785

- Mes-08 Experimental and Monte Carlo efficiency simulation of Si(Li) detector for XRF and PIXE
M. Mesradi, D. Raiser, A. Nourreddine, A. Pape, A. Sellam
In Situ Nuclear Metrology as a Tool for Radioecology
13 -16 October 2008, Rabat (Morocco)
- Mes-09 Si(Li) response function and application to self-absorption of X-rays
Soumis pour publication au Journal of Environmental Radioactivity
- Ouz-06 Proton induced L and L-subshell X-ray cross-sections in Sm and Yb at 1–2.5 MeV
S. Ouziane, A. Amokrane, I. Toumert, A. Nourreddine, A. Pape
Nucl. Instr. Meth B: , 249, (2006) 73
- Pdb-03 pdb.finkproject.org/pdb/package.php/cernlib2003-paw++
- Pho-98 Photon attenuation data, version 1.0.1, 1998. IAEA Nuclear Data service.
- PSTAR-08 Stopping Power and Range for Protons,
National Institute of Standards and Technology, USA, 2008
- Pur-95 S.Puri, B.Chand, D.Mehta, M.L.Garc & P.N.Trehan
Atomic Data and Nuclear Data Tables. 61,279-311(1995).
- Rad-00 Radford, D.C., 2000. Physics Division Oak Ridge National Laboratory,
<http://radware.phy.ornl.gov/gf3/gf3.html>
- Rol-73 Ph.d. Rolf Woldseth
X-Ray Energy Spectrometry, kevelex corporation, burlingame, CA, 1973, "pp 1-11, 1-15, 1-16, 1-17, 2.41"
- Str-02 D.Strivay
Thèse d'université de liège, (2002)
- Sza-01 I. Szaloki, S. Szegedi, K. Varga, M. Braun, J. Osan & R. Van Grieken
X-Ray Spectrom. 30, 49–55 (2001)

- Xco-05 XCOM : Photon cross sections data base 8 (XCOM)
 National Institute of Standards and Technologie, USA (2005)
- Xmu-98 XMudat : Photon attenuation data, Version 10.1, 1998
 IAEA Nuclear Dta Service ; <http://www-nds.iaea.org>
- Zhi-96 Zhiqiang Liu, Sam J. Cipolla
 Computer Physics Communications 315-330 97 (1996)

